Zur Kenntnis

der

Verbindungen des Selens und des Tellurs.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

(II Sektion)

der

Königl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Ernst C. Schroeder

aus Fürth.

FÜRTH.

Druck von Albrecht Schröder's Buchdruckerei.

1898.

Zur Kenntnis

der

Verbindungen des Selens und des Tellurs.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

(II. Sektion)

der

Königl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Ernst C. Schroeder

aus Fürth.

ACAD. LUDD. BAT. BIBL.

FÜRTH.

Druck von Albrecht Schröder's Buchdruckerei.

1898.

Zur Kenntnis

der

Verbindungen des Selens und des Tellurs.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

Meiner lieben Mutter

und dem

Andenken meines teuren Vaters

in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit entstand auf Veranlassung und unter der liebenswürdigen Leitung des Herrn Professors Dr. W. Muthmann. Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer, ebenso Herrn Geheimrat Professor Dr. A. von Baeyer, wie Herrn Professor Dr. P. Groth für ihr lebhaftes Interesse und ihre gütige Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

1. Ueber die Stellung des Tellurs im periodischen System 9

2. Ueber Darstellung und Reaktionen einiger Selencyanverbindungen 49

3. Ueber den Selenstickstoff 59

4. Versuche zur Darstellung einer Perselensäure und einer Pertellursäure 73

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553806_0048

Ueber die Stellung des Tellurs im periodischen System.

Einleitung.

Die höchste Oxydationsstufe des Tellurs, das Tellurtrioxyd, resp. die Tellursäure zeigt merkwürdiger Weise ein Verhalten, das von den analogen Schwefel- und Selenverbindungen durchaus verschieden ist. Während die beiden letzteren mit den Metallen der Kaliumgruppe neutrale wasserfreie Salze liefern, die sehr schön krystallisieren und untereinander, sowie mit Manganaten, Ferraten und Chromaten isomorph sind, liefert die Tellursäure fast immer ölige Produkte und nur sehr schwer gelingt es, krystallierte Körper zu erzielen. Diese enthalten dann 2 oder 5 Mol. Krystallwasser. Ein wasserfreies neutrales Kaliumtellurat ist bis jetzt überhaupt in ausgebildeten Krystallen nicht dargestellt worden und man kann deshalb eine Isomorphie der Tellursäuresalze mit entsprechenden Verbindungen der Schwefelsäure und Selensäure nicht bestimmt behaupten.

Diese Thatsache veranlasste Retgers[1]) zur Aufstellung einer merkwürdigen Hypothese. Er behauptet nämlich, das Verhalten des Tellurs weise darauf hin, dass dieser Körper nicht in die Gruppe des Schwefels, sondern zu den Platinmetallen gehöre. Es ist nicht zu leugnen, dass auf den ersten Blick diese Ansicht viel wahrscheinliches für sich hat: Vor allen Dingen ist das Atomgewicht des Tellurs höher als das des Jods, wie jetzt wohl mit Sicherheit festgestellt ist.

[1]) Zeitschr. phys. Chemie 8. 70. 9. 400. 10. 533. Zeitschrift anorg. Chemie 12. 115.

Brauner[1]) sowohl wie Staudenmaier[2]) fanden nach verschiedenen Methoden Zahlen, welche um 127.6 herum schwanken. Die von letzterem angewandten Reinigungsmethoden schliessen eine Verunreinigung mit anderen Elementen so gut wie völlig aus. In beiden Fällen war Schemnitzer Tellur verwendet worden. Von grösster Wichtigkeit ist es, dass diese Zahlen vor ungefähr einem Jahr bestätigt wurden und zwar an einem Tellur, das aus einer ganz anderen Quelle stammte, als die von Brauner und Staudenmaier untersuchten Präparate, nämlich aus dem Kammerschlamm einer Schwefelsäurefabrik, in der tellurhaltiger japanischer Schwefel verarbeitet wurde. Chikashige[3]) fand durch 3 Analysen von Tellurtetrabromid die Zahlen 127,57, 127,58 und 127,61.

Nach den letzten von 3 verschiedenen Forschern unter möglichster Variierung des Ausgangsmaterials und der Methode ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen gehört das Tellur also in der That hinter das Jod, wenn man das Schema von Mendelejeff aufrechterhalten will. Es ist dies wohl der wichtigste Punkt, der für Retgers Ansicht spricht.

Trotzdem wäre es aber durchaus verfehlt, aus solch rein schematischen Gründen das Tellur aus der Schwefelgruppe zu entfernen. Die Tellurverbindungen zeigen namentlich mit den Selenverbindungen eine so ausserordentliche Aehnlichkeit, dass man das Element wohl nicht der Schwefelgruppe entnehmen kann.

Was die in der Natur vorkommenden Verbindungen betrifft, in denen die Elemente dieser Gruppe unter einander in isomorpher Mischung vorkommen, so sind neben den einfachen Metallsulfiden, -Seleniden, -Tellu-

[1]) Sitzungsber. k. k. Akad. Wiss. Wien (1889) 98, 26, 456.
[2]) Zeitschr. anorg. Chemie 10, 189 ff.
[3]) Journ. of chem. Soc. 69, II 881.

riden, sowie dem von v. Foullon[1]) untersuchten selenhaltigen Tellur von Faczebaja, dem Joseït aus Sa. José in Brasilien und einem in jüngster Zeit von Wells und Dana[2]) untersuchten Selentellur als hauptsächlich wichtigste Repräsentanten derselben der Nagyágit und der Tetradymit hervorzuheben. Bezüglich der letzteren Mineralien glaubte Retgers[3]) aus der bisher nicht völlig aufgeklärten Zusammensetzung einen mangelnden Beweis für den Isomorphismus und eine darauf gegründete Zusammengehörigkeit der 3 Elemente Schwefel, Selen und Tellur zu finden.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professors Dr. Muthmann, habe ich nun die vorliegenden Untersuchungen unternommen, welche den Zweck hatten, einige Beiträge zu dieser Frage zu liefern.

Erstlich sollte nachgewiesen werden, dass zwischen einigen Selen- und Tellurverbindungen in der That Isomorphie besteht, und es gelang dieser Nachweis vollkommen im Falle von Kaliumselenbromid und Kaliumtellurbromid. Auch das physikalische Verhalten eines hypothetischen H_2TeBr_6 spricht für grösste Aehnlichkeit von Selen und Tellur.

Zahlreiche Versuche, die Isomorphie von metallischem Selen mit dem Tellur nachzuweisen, ergaben zwar nicht direkt ein positives Resultat, weil das metallische Selen kaum in messbaren Krystallen zu erhalten ist. Doch dürfte, seit Wells und Dana eine in der Natur vorkommende isomorphe Mischung beider Elemente entdeckt haben, ein Zweifel über diesen Punkt nicht mehr bestehen.

---

[1]) Verhdlg. geol. Reichsanstalt Wien 1884. 269.

[2]) Amerik. Journ. Scient. 1890 (3) 40. (78—82).

[3]) Zeitschr. phys. Chemie 8. 72. 16. 612.

Einen Hauptteil bildet ferner die Untersuchung einer Reihe von Schwefel-Tellurmineralien, welche vom hiesigen mineralogischen Institut zur Verfügung gestellt wurden und bei denen eigens Rücksicht genommen wurde auf eine mögliche isomorphe Beimischung von Selen. Es wurden dabei alle zur Verfügung stehenden Mittel verwendet, doch gelang es nur in einem Falle, beim Tetradymit von Schubkau in Böhmen, das Vorhandensein einer kleinen Menge Selen nachzuweisen. In der Natur kommen also diese beiden Elemente nur selten zusammen vor.

Die Resultate der Mineralanalysen sind in mehrfacher Hinsicht von grossem Interesse. Die Frage des Schwefel-Tellurwismuts wurde zunächst endgiltig gelöst, indem durch sorgfältige Untersuchung aller zugänglichen Proben nachgewiesen wurde, dass eine einheitliche chemische Verbindung von der Formel Bi_2Te_2S vorliegt.

Analysen von Krystallen eines englischen Tellurwismutminerals, das Retgers[1]) für ein verunreinigtes Wismut hält, führten sodann zur Entdeckung eines neuen Minerals von der Formel Bi_4Te_3S.

Auch das wichtigste aller Tellurerze, das Blättererz, wurde einer eingehenden Untersuchung unterworfen und die Zusammensetzung des Siebenbürger Vorkommens endgiltig festgestellt. Zum Zwecke der letztgenannten Untersuchung musste eine neue Methode zur Trennung des Tellurs vom Antimon ausgearbeitet werden.

[1]) Zeitschr. phys. Chemie 9. 403.

Experimenteller Teil.

Isomorphe Mischungen des Kaliumselenbromides und Kaliumtellurbromides.

Bekanntlich sind über die Doppelhalogenverbindungen des Tellurs mit den Alkalihalogeniden schon von Berzelius[1]) und Rammelsberg Angaben gemacht und von Wheeler[2]) eingehende Untersuchungen über ihre Zusammensetzung vorgenommen worden. Desgleichen wurden von Muthmann und Schäfer[3]) über Selen gleiche Beobachtungen angestellt und dessen analoge Verbindungen teilweise erhalten.

Es lag nun die Frage nahe, ob nicht zwischen analogen Verbindungen beider Elemente, dem K_2SeBr_6 und K_2TeBr_6, die wasserfrei beide im regulären System krystallieren, isomorphe Mischungen erzielt werden könnten.

Die zur Darstellung benötigte selenige Säure erhielt ich durch Auflösen von reinstem Selen in Salpetersäure und wiederholtes Eindampfen auf dem Wasserbade zur Trockene, bis alle Salpetersäure entfernt war. Zuletzt habe ich die Säure noch sublimiert. Reines krystallisiertes Tellurdioxyd war aus der nach Staudenmaiers Verfahren in vollkommen reinem Zustand erhaltenen Tellursäure durch Trocknen und Erhitzen im Platintiegel bis zur Rotglut erhalten worden.

Je 2,5 Gramm selenige und tellurige Säure wurden nun in konzentriertester Bromwasserstoffsäure gelöst und zu der noch nicht erkalteten Lösung eine konzentrierte wässerige Lösung von Bromkalium (1+2) u. z.

[1]) Pogg. Ann. 32. 577.
[2]) Zeitschr. Anorg. Chemie 3. 428. 436.
[3]) Ber. 26. 1008.

in bedeutendem Ueberschuss der theoretischen Menge gebracht, alsdann im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk der Krystallisation überlassen. Nach 3 bis 4 Stunden schon waren farblose Würfel von Bromkalium in ziemlich erheblicher Menge ausgeschieden, die ich nach 8 Stunden, nachdem eine weitere Vermehrung nicht erfolgt war, entfernte. Nach 24 Stunden waren grosse, hellrot gefärbte Krystalle des rhombischen Systems angeschossen, die sich als $K_2TeBr_6 \cdot 2H_2O$ erwiesen (I. Fraktion). Am folgenden Tage waren etwas dunkler gefärbte, reguläre Oktaeder angeschossen und nun setzte ich mit täglichen Unterbrechungen die Fraktionierung noch 3 Tage lang fort.

Die einzelnen Fraktionen, die nun jedesmal aus regulären Krystallen (meist eine Kombination von Oktaeder mit Rhombendodekaeder) bestanden und einen allmähligen Uebergang vom helleren zum tiefdunkeln Rot zeigten, wurden rasch zwischen Filtrierpapier und auf dem Thonteller getrocknet und über Schwefelsäure aufbewahrt. Im Ganzen wurden 4 Fraktionen berücksichtigt, da die V. ebenso wie bereits die IV. nur noch aus K_2SeBr_6 bestand.

Die Untersuchung auf qualitativem Wege ergab nachstehendes aproximatives Resultat. Die Substanz wurde mit kaltem Wasser zersetzt, die ausgeschiedene tellurige Säure abfiltriert und das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure versetzt (bei Gegenwart von Tellur trat stets deutliche Gelbfärbung ein). Aus der salzsauren Lösung wurde mit schwefliger Säure Selen und Tellur gefällt. Unter gewissen Bedingungen, wenn nämlich der Selengehalt der Verbindung nicht zu gering ist, gelang es mir, den Nachweis beider Elemente neben einander in einfachster Weise zu führen. Die nicht zu stark salzsaure Lösung, die mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt ist, wird in der Kälte vorsichtig

mit schwefliger Säure überschichtet und für einen Augenblik in ein Wasserbad gesenkt. Nach kurzer Zeit scheiden sich alsdann an der Berührungsstelle beider Zonen die Elemente neben einander in deutlichen Ringen aus, unten das an der roten Färbung erkennbare Selen, überschichtet von einer rascher sich ausbreitenden schwarzen Färbung von Tellur.

Fraktion:	I.	II.	III.	IV.	V.
Se	—	viel	sehr viel	ausschliessl.	
Te	ausschliessl.	„	wenig	—	

Zur quantitativen Untersuchung wurde Fraktion II verwendet, deren Methode und Ergebnis weiter unten wiedergegeben ist.

Zu einem 2. Mischungsversuche löste ich die dreifache Menge seleniger Säure, also 7,5 Gramm mit 2,5 Gramm telluriger Säure in der gleichen Weise in Bromwasserstoffsäure, fügte jedoch diesmal genau die berechnete theoretische Menge Bromkalium hinzu. Die Fraktionen, die in den gleichen Zeiträumen vorgenommen wurden, ergaben teils wesentliche Unterschiede, teils ergaben sie analoge Resultate mit der 1. Mischungsreihe.

Vor allem waren nur ganz wenige Krystalle von Bromkalium ausgeschieden worden; die I. Fraktion, die nach 24 Stunden getrennt wurde, bestand aus hellrot gefärbten Krystallen, und zwar bestand sie im Gegensatz zum 1. Versuch diesmal ebenso wie alle folgenden Fraktionen nur aus Krystallen des regulären Systems, die die wasserfreie Modifikation des $K_2 Te Br_6$ darstellten. Die folgenden Fraktionen gaben analog dem 1. Versuch einen allmähligen Uebergang von hellem zum tiefdunkeln Rot und eine entsprechende chemische Zusammensetzung. Die qualitative Untersuchung gab nachstehendes Resultat:

Fraktion:	I.	II.	III.	IV.
Se	—	wenig	sehr viel	ausschliessl.
Te	ausschliessl.	sehr viel	wenig	—

Auch hievon wurde Fraktion II. quantitativ geprüft.

Analytische Methode.

In jüngster Zeit war von Gooch und Peirce[1]) eine neue Methode zur Trennung des Selens vom Tellur, auf der verschiedenen Flüchtigkeit ihrer Bromide beruhend, angegeben worden und stellte ich hiernach eine Reihe von Versuchen an, musste jedoch das Verfahren wieder verlassen, da trotz sorgfältig hergestellter Apparate, — dieselben waren genau nach der Zeichnung angefertigt worden, — befriedigende Resultate nicht erzielt werden konnten. Ich versuchte deshalb die Trennung mit Cyankalium und verfuhr dabei folgendermassen: Die gewogene Substanz, ca. 0,5 Gramm, wurde in einem Fraktionierkolben von 100,0 Gramm, dessen seitliches Rohr in eine Kapillare ausgezogen war, gebracht, alsdann, um eine Verflüchtigung von Selenbromid oder Tellurbromid zu vermeiden, mit wenigen Tropfen einer konzentrierten Lösung von Kaliumnatriumcarbonat versetzt und schliesslich bei vermindertem Druck auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft.

Alsdann wurde wenig trockenes, reinstes Cyankalium zugemischt und noch mit der 10fachen Menge Cyankalium überschichtet, worauf durch ein bis unten reichendes Rohr bei verschlossenem Kolben ein lebhafter Wasserstoffstrom eingeleitet und schliesslich bei allmählig gesteigerter Erwärmung reduziert wurde. Das Erhitzen darf nicht zu lange — nicht bis zum Schmelzfluss — fortgesetzt werden, da sonst leicht Tellur reduziert wird und als solches sich verflüchtigt, was man am Anzünden des durch die Kapillare austretenden

[1]) Zeitschr. Anorg. Chemie 12. 118.

Gases erkennen kann, und auch der Kolben meist so stark durch Cyankalium angegriffen wird, dass derselbe beim Erkalten zerspringt; vielmehr erhitze man nur so lange, bis der unterste Teil der Masse geschmolzen und auf der oberen Schichtung eine deutliche Schwärzung eingetreten ist. Nun wurde im Wasserstoffstrom völlig erkalten lassen, nach Zuschmelzen der Kapillare der Kolben rasch mit ausgekochtem, luftfreiem Wasser gefüllt und umgekehrt in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gebracht. Das durch die Schmelze entstandene Tellurkalium löst sich mit roter Farbe im Wasser, wird jedoch durch den Einfluss der atmosphärischen Luft allmählig zersetzt, und zur Beschleunigung dieser Zersetzung wurde durch die Lösung ca. zwölf Stunden ein langsamer Luftstrom geleitet. Es scheidet sich hierdurch fast alles Te[1]) in schwarzen Flittern ab, welches nach 24 Stunden auf einem Filter gesammelt und gewogen wurde. Das Filtrat, welches das Selen als Selencyankalium enthält (und welches nicht zu verdünnt sein darf) wurde nun einige Zeit zum Kochen erhitzt, um eventuell gebildetes Selenkalium wieder in Selencyankalium überzuführen, alsdann nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt, abermals erhitzt und schliesslich mit schwefliger Säure das Selen gefällt. Um letzteres vollständig niederzuschlagen, muss man nach dem Filtrieren Filtrat und Waschwässer nochmals auf dem Wasserbade einengen und wiederholt mit schwefliger Säure fällen.

Die Untersuchung der II. Fraktion der 1. Mischungsreihe ergab folgendes Resultat:

angewandte Substanz: 0,5655

gefunden: Te 0,0528 = 0,2839 K_2TeBr_6 = 50,29 %
Se 0,0345 = 0,2782 K_2SeBr_6 = 49,19 %

99,48 %

[1]) Das letzte halbe Prozent ist meist nicht erhältlich.

eine solche der II. Fraktion der 2. Mischungsreihe:

angewandte Substanz: 0,4777

gefunden: Te = 0,0715 = 0,38442 K_2TeBr_6 = 80,47%
Se = 0,01245 = 0,10039 K_2SeBr_6 = 21,01%

101,48%

Die Schwierigkeit der Trennung des Selens und Tellurs erklärt dies weniger gute Resultat der 2. Analyse; immerhin muss ich hervorheben, dass diese Methode noch die am meisten zufriedenstellende zu nennen ist.

Zunächst muss bemerkt werden, dass eine wirkliche isomorphe Mischung oder feste Lösung, nicht aber ein mechanisches Gemenge der beiden Substanzen vorlag. Es geht dies aus 2 Umständen hervor: einmal zeigten die Krystalle genau denselben Farbenton, während im Falle eines mechanischen Gemenges das helle Kaliumtellurbromid neben dem tief granatrot gefärbten Kaliumselenbromid ohne weiteres hätte erkannt werden müssen. Die Krystallisationen wurden alle mikroskopisch genau untersucht und auf diese Weise ihre volle Einheitlichkeit festgestellt.

Das Vorhandensein einer isomorphen Mischung geht aber auch zweifellos aus dem Umstande hervor, dass die wasserfreie Modifikation, d. h. die in regulären Oktaedern krystallisierende beobachtet wurde. Hätte sich Kaliumtellurbromid als solches neben Kaliumselenbromid abgeschieden, so hätte sich unter den eingehaltenen Bedingungen natürlich die wasserhaltige Modifikation bilden müssen. Zweifellos liegen also Mischkrystalle vor, und zwar erfolgt die Mischung in allen Verhältnissen, woraus zu schliessen ist, dass bezüglich der Verwandtschaft der beiden Körper sehr nahe Beziehungen bestehen.

Damit fällt die Behauptung von Retgers, betreffend die Nichtmischbarkeit von Tellur- und Selenverbindungen in sich zusammen. Allerdings ist noch nicht bewiesen, dass Kaliumtellurat und Kaliumseleniat feste Lösungen mit einander bilden können; allein dies lässt sich leicht durch den Umstand erklären, dass das Kaliumtellurat eine ausserordentlich grosse Neigung hat, Krystallwasser aufzunehmen, und ein wasserfreies Kaliumtellurat, wenn überhaupt, erst bei Temperaturen über 100° unter Druck erhältlich ist. Bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich das Salz selbst aus sehr viel kaliumhydroxydhaltigen Lösungen zuerst in Oeltröpfchen ab. Da andererseits das Kaliumseleniat auch bei 0° noch ohne Wasser krystalliert, so ist es nicht zu verwundern, dass hier die Mischfähigkeit ausbleibt.

Ganz anders bei den Doppelbromiden: Hier ist beim Tellur die wasserfreie Modifikation dargestellt und mischfähig mit der Selenverbindung. Es ist dies allerdings kein strikter Beweis für die Zusammengehörigkeit der beiden Elemente in eine Reihe, weil krystallographische Verhältnisse allein zu derartigen Beweisen überhaupt nicht verwendet werden können. Es war mir ja auch nur darum zu thun, den Einwand von Retgers durch Experimente zu widerlegen. Es sei noch aufmerksam gemacht auf eine für die physikalische Chemie wichtige Thatsache, dass nämlich das wasserhaltige Kaliumtellurbromid kein Kaliumselenbromid aufzunehmen vermag. Auch diese Thatsache ist für den gegebenen Fall von Interesse, weil sie zeigt, dass 2 Elemente in ihren Verbindungen sehr wohl isomorph sein können, aber diese Isomorphie einfach verdeckt wird durch die Neigung des einen Körpers, mit Krystallwasser sich auszuscheiden. Dieser Fall liegt rein vor mit den Sauerstoffsalzen.

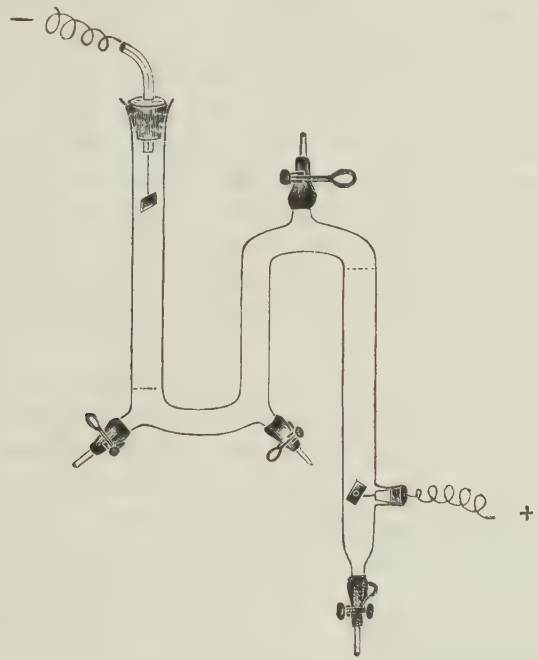
Zum Schluss sei noch erwähnt, dass im hiesigen Laboratorium auch Versuche angestellt wurden, Mischkrystalle von Ammoniumplatinchlorid und Ammoniumtellurchlorid herzustellen. Diese Versuche ergaben ein negatives Resultat; beide Körper krystallisierten neben einander aus und es konnten durch mechanisches Aussuchen die reinen Verbindungen getrennt werden.

Elektrolyse einer Lösung von Tellurtetrabromid in Bromwasserstoffsäure.

Durch Hittorfs[1]) genaue Untersuchungen war die Existenz einer Platinchlorwasserstoffsäure nachgewiesen. Aus den weiter oben angeführten Gründen stellte ich mit einer Lösung von Tellurtetrabromid in Bromwasserstoffsäure gleiche Versuche an. Ich bediente mich dabei des von Schrader[2]) benutzten Apparates, der ihn bei der Elektrolyse von Salzgemischen mit gutem Erfolg anwendete, mit einigen Modifikationen. Derselbe besteht aus einem 2mal gebogenen Glasrohr von ca. 150 ccm Inhalt, das an der einen Seite ein Ansatzstück zum Einführen der Anode besitzt. Durch die 2 Biegungen ist das ganze Rohr in 3 gleiche Teile geteilt. Es wurde, um alle drei Teile der Flüssigkeit untersuchen zu können, nämlich die Anoden- und Kathodenflüssigkeit und die im mittleren Teil verbleibende, zum Abzapfen der letzteren noch eine kleine Oeffnung angebracht, die wie die andern durch einen Quetschhahn verschlossen ist, und ferner zur genauen Untersuchung der Kathode, die hiefür bestimmte Abflussöffnung weiter nach oben verschoben. Die oben angebrachte Oeffnung gestatte den Luftzutritt beim Entleeren des mittleren Teiles der Flüssigkeit. Die

[1]) Ostwalds Lehrbuch der allgem. Chemie II. 616.
[2]) Zeitschr. für Elektrochemie 1897. 22. 499.

Biegung bezweckt die möglichste Vermeidung von Diffusionsströmungen und der aus solchen entspringenden Konzentrationsänderungen des mittleren Teiles der Lösung.



Die letztere war hergestellt durch Auflösen reinsten Tellurdioxyds in frisch bereiteter, konzentrierter Bromwasserstoffsäure u. z. genau in der Weise, dass ein $TeBr_4$ auf 2 HBr vorhanden war; diese Zusammensetzung würde einer Formel H_2TeBr_6 entsprechen. Die untersuchte Lösung enthielt in 100 Teilen 3,497 Tellur = 16,77 einer Tellurbromwasserstoffsäure.

Bei einem ersten Versuch war der Strom ca. acht Stunden durch die Lösung geleitet worden. Dabei hatte sich die Flüssigkeit sehr stark erhitzt, eine starke Br-Entwickelung hatte die Lösung der einen Platin-

elektrode von der Verbindung mit dem Leitungsdraht hervorgerufen, an der Anode war sehr viel Tellurdioxyd ausgeschieden, an der Kathode ebensoviel Tellur, als Kupfer im Voltameter, das noch in den Stromkreis eingeschaltet war. Als Stromquelle dienten 3 Akkumulatoren mit 16 Volt Spannung. Um eine so starke Erwärmung, die nur störenden Einfluss auf die Untersuchung ausüben konnte, zu vermeiden, habe ich nun den ganzen Apparat in ein Wasserbad gestellt, dessen Temperatur 17^0 C betrug; nach Beendigung des Versuches, der nun sehr glatt von statten ging und nach $3^1/_2$ Stunden unterbrochen wurde, war die Temperatur des Wasserbades auf 19^0 C gestiegen. Hiezu mag auch die umgebende Temperatur (es war Hochsommer) beigetragen haben.

Der Gehalt der Lösung betrug, wie schon oben erwähnt, 3,497% Tellur = 16,77% eines hypothetischen H_2TeBr_6, in 3 ccm = 0,1049 gr Te. Während der Versuchsdauer waren im Kupfervoltamenter 1,222 Kupfer ausgeschieden worden, an der Kathode 1,24 Tellur (äquivalente Menge); 3 ccm der Anodenflüssigkeit enthielten 0,1047 Tellur, sie war sich somit gleich geblieben. Der mittlere Teil des Gefässes hatte durch Diffusionsströmungen auch nur eine ganz geringe Konzentrationsänderung erfahren.

. Ein Strom von 0,3 Ampère, mit dem die konzentriete Lösung $3^1/_2$ Stunden elektrolysiert wurde, liess also die Konzentration des Tellurs an der Anode unverändert. Hieraus geht hervor, dass das Tellur sich an der Leitung der Elektrizität so gut wie nicht beteiligt hatte. An der Kathode schied sich eine dem Kupfer im Voltameter äquivalente Menge Tellur sekundär durch Wasserstoff aus ($4 \times 31{,}5$ des $\overset{I}{Cu}$ auf 124 des $\overset{IV}{Te}$) während sich die Flüssigkeit an der Anode durch Brom dunkler färbte. Demnach ist anzunehmen,

dass sich in der Flüssigkeit neben den H Jonen nicht komplexe $TeBr_6$ Jonen befinden und daneben äusserst gering jonisiertes $TeBr_4$, sodass sich der Strom hauptsächlich der Bromwasserstoffsäure bei seinem Durchgang bediente. Wären $TeBr_6$ Jonen vorhanden, so hätte die Tellurkonzentration an der Anode zunehmen müssen. Wäre andererseits das $TeBr_4$ merklich jonisiert, so hätte sie abnehmen müssen. Es war schon von vornherein zu erwarten, dass das Tellur, falls es nicht in komplexer Form in der Lösung vorhanden, überhaupt nicht als Jon auftreten würde, dass die Jonisation des $TeBr_4$ durch den Zusatz von HBr zurückgedrängt werden muss. Dies ist auch der Grund, warum die Zersetzung des Tellurtetrabromids in wässeriger Lösung durch den Zusatz von Bromwasserstoff verhindert wird.

Ein gleiches Resultat wurde erzielt, wenn, um die Dissociation eines H_2TeBr_6 noch mehr zu verhüten, ein Ueberschuss von HBr in der Lösung vorhanden war.

Die mit dem Kaliumsalz unternommenen Versuche führten zu keinem Resultate, da dasselbe, mit Wasser zusammengebracht, sofort eine Zersetzung unter Abscheidung von Tellurdioxyd und Auftreten saurer Reaktion beobachten liess. Der Zusatz von Bromkaliumlösung blieb ohne Einfluss auf diese Erscheinungen.

Schlussfolgerung.

Retgers hatte auf die Analogie der Tellurhalogenwasserstoffsäure und Platinhalogenwasserstoffsäure hingewiesen. Es ergibt sich indessen aus obigen Versuchen, dass ein sehr bedeutender Unterschied zwischen Tellur und Platin besteht. In der Platinchlorwasserstoffsäure lassen sich die $PtCl_6$ Jonen mit Hilfe der beschriebenen Methode mit Leichtigkeit nachweisen. Und wenn auch

bei der Elektrolyse an der Kathode das Platin unter Bildung von Chlorwasserstoff als Schlamm abgeschieden wird, ähnlich wie dies bei meinen Versuchen mit Tellur der Fall war, so lässt sich doch selbst bei kleinen Elektrizitätsmengen die anodische Wanderung nachweisen. Das Tellur zeigt diese Erscheinung nicht. Man muss also annehmen, dass entweder die Tellurbromwasserstoffsäure überhaupt nicht existiert, oder doch in wässeriger Lösung infolge von Hydrolyse sofort zerfällt. Wahrscheinlich geht die Wirkung des Wassers bis zur Bildung von telluriger Säure.

$$H_2TeBr_6 + 3H_2O \rightleftharpoons H_2TeO_3 + 6HBr.$$

Bei der Elektrolyse verläuft dann die Reaktion so, dass sich fast ausschliesslich die Jonen des Bromwasserstoffs an der Leitung beteiligen.

Leitfähigkeitsbestimmungen der tellurigen Säure liegen allerdings nicht vor, doch ist anzunehmen, dass die Dissociation in mässig konzentrierter Lösung nur eine sehr geringe sein wird.

Auch in dieser Hinsicht steht das Tellur dem Selen viel näher als den Platinmetallen. Eine Selenbromwasserstoffsäure ist gar nicht zu erhalten, da sich sofort selenige Säure bildet. Die Neigung der betreffenden Selenverbindung zur Hydrolyse ist bekanntlich so gross, dass K_2SeCl_6 und analoge Körper nicht, auch nicht in konzentrierter Salzsäure entstehen können.

Zu den Mineral-Untersuchungen.

Es standen mir 2 Tetradymite, von Orawicza und von Schubkau, ein von Cumberland stammendes Wismutmineral und das in Nagyág in Siebenbürgen vorkommende Blättererz (Nagyágit) zur Verfügung.

Bezüglich des ersteren Minerals lässt Groth[1]) die Frage offen, ob dasselbe, wie Rose zuerst gethan, als eine isomorphe Mischung von Wismut und Tellur anzusprechen sei, in der dann auch der Schwefel rhomboëdrisch auftreten müsste — wegen der rhomboëdrischen Gestalt des Minerals — oder ob hier eine chemische Verbindung vorliege.

Nach früheren Arbeiten waren oder konnten auch die mir vorliegenden Tetradymite von Orawicza und Schubkau selenhaltig sein. Es war dies Element verschiedentlich von einigen Forschern, zwar stets nur in Spuren nachgewiesen worden. Erschien es mir von ganz besonderem Interese, die Kenntnis der natürlichen Beispiele, in denen Selen und Tellur in isomopher Mischung unter sich und mit Schwefel vorkommen, zur Beantwortung der strittigen Frage zu erweitern, so war ich von dem Gedanken geleitet, dieses Selen möglichst quantitativ zu ermitteln und dessen Einfluss auf die chemische Konstitution des Minerals zu beobachten. War nun auch der Erfolg speziell nach dieser Richtung kein positiver, so haben sich doch aus dem Nachstehenden teils Uebereinstimmungen mit dem Ergebnis früherer Arbeiten, teilweise auch neue Resultate folgern lassen. Die prozentische Zusammensetzung der ganz verschiedenen Fundorten entstammenden Tetradymite führt zur Formel Bi_2Te_2S oder $2\,Bi_2Te_3 \cdot Bi_2S_3$.

Aus den bekannten Fundorten bot nur das von Schubkau stammende Mineral die Möglichkeit zu Messungen, die ihm die ditrigonalskalenoedrische Form zugewiesen haben. Fast alle anderen bisher gefundenen Tetradymite, so auch der weiter unten beschriebene von Orawicza, der die gleiche Zusammensetzung nach dem Ergebnis meiner Analyse zeigt, sind nur in blätterigem Gefüge bekannt, das eine Krystallform nicht

[1]) Dessen: Tabell. Uebersicht der Mineral. 1889. 14. 16.

erkennen lässt. Genth[1]) hat an den unvollkommen ausgebildeten Krystallen eines von ihm untersuchten Tetradymites, der die gleiche Zusammensetzung hat, anscheinend rhombische Prismen mit Brachypinakoid und einer sehr vollkommenen Spaltbarkeit nach letzterem beobachtet; hiernach ist es nicht ausgeschlossen, das $2\,Bi_2Te_3 \cdot Bi_2S_3$ auch rhombisch, d. h. isomorph mit Bi_2S_3 und Bi_2Se_3 zu krystallisieren vermag.

Ferner sei die Untersuchung des dem Tetradymit sehr ähnlichen Wismuttellurminerals von Cumberland erwähnt, über das bisher nur von Rammelsberg[2]) Angaben gemacht sind und solche mit Vorbehalt. Seine Analyse ergibt nur 97,5 %, nämlich 84,33 % Bi, 6,43 % S, und 6,73 % Te und er stellt die Formel $Bi_2S_3 \cdot Bi_4Te$ auf, wenn er für den Rest auf 100,00 % Te einsetzt. Retgers[3]) nimmt auch hier glatter Hand keine chemische Verbindung an, sondern erklärt, trotz der gleichmässigen und durchweg völlig einheitlichen Beschaffenheit der Krystallblättchen das ganze als verunreinigtes Wismut. Es bot mir die Untersuchung desselben ein besonderes Interesse. Das Resultat derselben ist nach der prozentualen Zusammensetzung die Verbindung Bi_4S_3Te, resp. Bi (TeS). Das Wismut tritt darin also in der zweiwertigen Form auf. Unter Beibehaltung der Dreiwertigkeit lässt sie sich auch folgender Weise interpretieren:

$$\begin{array}{c} S \\ \wedge \\ S < \begin{matrix} Bi-Bi \\ Bi-Bi \end{matrix} > S \\ \vee \\ Te \end{array}$$

Auch hierin ist die isomorphe Vertretung des Schwefels durch Tellur deutlich ausgeprägt.

[1]) Amer. Journ. Sc. 1890. 40. 114.
[2]) Rammelsberg Mineralchemie 1875. 5.
[3]) Zeitschr. phys. Chemie 9. 403.

Wesentlich komplizierter liegen die Verhältnisse bei dem Nagyagit. Die prozentische Zusammensetzung führte mich zu der Verbindung: $Sb_2Te_3 \cdot Au_2Te_3 \cdot 5\,Pb_2S_3$ (Pb_2O_3 entsprechendes, hypothetisches Bleisulfid) oder bei der Annahme zu hohen Schwefelbefundes liesse sie sich auch auffassen als: $8\,PbS \cdot 2\,PbTe \cdot 2\,AuTe_2 \cdot Sb_2S_5$. Nagyagit krystallisiert rhombisch-bipyramidal.

Ich glaube, dass die ermittelte prozentische Zusammensetzung: 53,84 Pb, 9,53 Au, 6,08 Sb, 19,10 Te, 12,24 S, wenn zwischen den beiden Formeln gewählt werden soll, der wahren Zusammensetzung des Minerals am nächsten entspricht, da mir erstlich ein sehr reines Material zur Verfügung stand und ich die bisher bestandene Schwierigkeit, die sich einer quantitativen Trennung der Elemente Tellur und Antimon stets entgegenstellt, in der unten beschriebenen, neuen Methode überwunden zu haben glaube. Dieses Verhalten erinnert sehr an das von Chlor und Jod. $KClO_3$ und KJO_3 sind auch nicht isomorph und man kennt viele Verbindungen, die Cl und J gleichzeitig in atomistischen Verhältnissen enthalten; deshalb gehören die beiden Körper doch in dieselbe Gruppe des periodischen Systems.

Die Zusammensetzung der Schwefeltellurwismutmineralien.

Bevor ich zu einer näheren Ausführung über die einzelnen Mineralien schreite, erwähne ich die bei deren Untersuchung angewandten Methoden. Die qualitative Prüfung geschah in gewohnter Weise. Zum Nachweise des voraussichtlich doch nur in geringer Menge vorhandenen Selens neben dem Tellur habe ich die verschiedenen, bisher bekannten Erfahrungen verwertet, nach denen teilweise auch Methoden zur quantitativen Trennung vorgeschlagen und in Anwendung

sind. Eine sichere Methode bei geringem Selen- und vorherrschendem Tellurgehalt ist jedenfalls die Spektralanalyse[1]), wodurch bei einiger Uebung das Selen leicht neben Tellur zu erkennen ist. Divers und Shimose[2]) beschreiben das Verhalten von Selendioxyd und Telluroxyd in konzentrierter Schwefelsäure gegen schweflige Säure, wodurch nur Selen gefällt wird, während Tellur erst auf Zusatz von Salzsäure fällt und gründen hierauf eine Methode zur quantitativen Trennung beider Elemente. Diese Methode ist rasch und leicht auch zum qualitativen Nachweis verwendbar. Wie weiter oben erwähnt, haben vor kurzem Gooch und Peirce[3]) eine neue Art der quantitativen Trennung vorgeschlagen, die auf der verschiedenen Flüchtigkeit der Bromide basiert. War ich auch mit dem Ergebnis der hiernach angestellten quantitativen Versuche nicht zufrieden, so lässt sich diese Methode zu dem qualitativen Nachweis des Selens sehr wohl verwenden. Schliesslich erinnere ich noch an den weiter oben von mir angeführten Nachweis.

Die quantitativen Analysen wurden nach den bekannten Methoden im Allgemeinen in folgender Weise ausgeführt. Die sorgfältig von Gangart mechanisch gereinigte fein gepulverte Substanz wurde im Einschmelzrohr bei 160—180° mit rauchender Salpetersäure oxydiert, die zur völligen Verjagung der Salpetersäure zweimal mit Wasser aufgenommene und wieder abgedampfte weisse Masse in ca. 10%iger Salzsäure gelöst, die vorhandene Gangart abfiltriert und im verdünnten Filtrate mit Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt. Das gebildete Baryumsulfat wurde nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade und zwölf-

[1]) Zeitschr. f. Analyt. Chemie 13. 446.
[2]) Desgl. 26. 243.
[3]) Zeitschr. f. Anorg. Chemie 12. 118.

stündigem Stehen abfiltiert, nach dem Glühen nochmals mit heisser, verdünnter Salzsäure und Wasser ausgewaschen und gewogen. Im Filtrate wurden teilweise die Metalle direkt mit Schwefelwasserstoff gefällt und mit gelbem Schwefelammon und Schwefelkalium getrennt, teils nach der Entfernung des überschüssigen Chlorbaryums das stark salzsaure und erwärmte Filtrat nach Zusatz von wenig Chlorkalium mit Schwefeldioxyd gesättigt. Das hierbei zugesetzte Chlorkalium hatte zur Folge, dass das gefällte Tellur nicht so viel Wismut enthielt, als es sonst oft der Fall ist. Die Fällung wurde nach zweitägigem Stehen abfiltriert, abermals mit Salpetersäure oxydiert, und dann wie oben mit Schwefelwasserstoff und Schwefelmetall die Trennung bewerkstelligt. Das Filtrat, das nur die Hauptmenge des Wismuts enthielt, wurde zur Verjagung der schwefligen Säure eingedampft, aus der schwach salzsauren Lösung das Wismut als Sulfid gefällt und zur Wägung gebracht. Ich verfuhr teilweise aus Zweckmässigkeitsgründen in der geschilderten Weise, weil die Trennung mit Schwefelalkali bei grossen Wismut- und geringen Tellurmengen so bequemer und rascher ermöglicht wird. Denn einerseits wird weniger Schwefelalkali benötigt, andererseits kann nach dem Eindampfen der Sulfotelluritlösung im Oxydationstiegel rascher wieder oxydiert und das Tellur sofort wieder mit schwefliger Säure gefällt werden. Zur vollständigen Abscheidung des Tellurs wurde dies erst nach zweitägigem Stehen filtriert und als solches gewogen. Das bei der Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlages mit gelbem Schwefelammon und Schwefelkalium ungelöst bleibende Wismutsulfid wurde nach kurzem Auswaschen mit verdünnter Schwefelalkalilösung samt dem Filter nochmals oxydiert und abermals als Sulfid gefällt und zur Wägung gebracht.

Der Tetradymit von Orawicza.

Er war in kleinen schuppenförmigen, weisslichgrau glänzenden Blättchen in Kalkspath eingesprengt; ausserdem noch begleitet von wenig Kupferkies und Fahlerz und ziemlich viel unlöslicher Gangart (Silikate); die mechanische Trennung war sehr erschwert, da die Adern reinen Materials nur sehr geringe Dimensionen hatten. Der hohe Prozentgehalt an löslicher und unlöslicher Gangart lässt auch das bedeutend niedere spezifische Gewicht erklären. Daselbe wurde zu 5,8637 bestimmt. Die qualitative Analyse ergab: S, Te, Bi, Cu, Fe, Ca, CO_2 und Silikate, jedoch kein Se. Zur quantitativen Bestimmung wurde das Mineral erst mit verdünnter Salzsäure gewaschen, dann rasch wieder getrocknet und wie oben erwähnt, weiter verfahren.

I. 0,3009 g Substanz ergaben: 0,0323 Gangart, 0,0883 $BaSO_4$ entsprechend 0,01271 S, 0,1948 Bi_2S_3 entsprechend 0,1583 Bi, 0,0948 Te.

II. 0,5498 g Substanz ergaben: 0,0625 Gangart, 0,1586 $BaSO_4$, entsprechend 0,02178 S, 0,3559 Bi_2S_3 entsprechend 0,28917 Bi und 0,1733 Te.

III. 0,4194 g Substanz ergaben: 0,002 Gangart, 0,3075 Bi_2S_3 entsprechend 0,24985 Bi und 0,1460 Te. Schwefel war darin nicht bestimmt worden.

Diese Resultate führen zu folgender prozentischer Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Gangart:	10,74%	11,11%	0,48%
S:	4,03 „	3,96 „	— „
Bi:	52,62 „	52,60 „	59,50 „
Te:	31,52 „	31,52 „	34,81 „
	98,91%	99,19%	

Nach Weglassung des geringen Quarzgehaltes bei III und nach Abrechnung bei I und II resultieren die Werte:

	I.	II.	III.
S:	4,51%	4,47%	—
Bi:	58,93 „	59,34 „	59,86%
Te:	35,30 „	35,56 „	34,97 „
	98,74%	99,37%	

Dividiert man die Prozente nun durch die Atomgewichte, so ergibt sich:

für I	S	4,51	: 32	= 0,1411	= 1
	Bi	58,93	: 208	= 0,2833	= 2
	Te	35,30	: 127	= 0,2779	= 2
für II	S	4,47	: 32	= 0,1397	= 1
	Bi	59,34	: 208	= 0,2853	= 2
	Te	35,56	: 127	= 0,2800	= 2

hieraus resultiert die Formel Bi_2Te_2S oder $2\,Bi_2Te_3 \cdot Bi_2S_3$.

Die theoretische Zusammensetzung verlangt:

S	4,59%
Bi	59,52 „
Te	35,89 „
	100,00%

Der Tetradymit von Schubkau.

Hier konnte leichter analysenreines Material beschafft werden. Das Mineral lag in grösseren, stark metallisch glänzenden, zum Teil gut ausgebildeten Krystallen, die deutliche Spaltbarkeit nach der Basis zeigten, vor und war in porösem, thonigen Gestein eingebettet. Die qualitative Prüfung ergab neben wenig Gangart S, Bi, Te und Se; letzteres jedoch nur in sehr geringer Menge, die deshalb auch bei der quantitativen Untersuchung nicht zur Wägung gebracht werden konnte. Das spezifische Gewicht betrug 7,0946. Die Resultate von 3 Analysen waren folgende:

I. 0,4446 g Substanz ergaben: 0,002 Gangart, 0,1355 $BaSO_4$ entsprechend 0,01861 S, 0,3288 Bi_2S_3 entsprechend 0,26715 Bi und 0,1560 Te. Se war unwägbar.

II. 0,4524 g Substanz ergaben: 0,002 Gangart, 0,1426 $BaSO_4$ entsprechend 0,01958 S, 0,3325 Bi_2S_3 entsprechend 0,27015 Bi und 0,1592 Te und Se.

III. 0,3765 g Substanz ergaben: 0,0026 Gangart, 0,1195 $BaSO_4$ entsprechend 0,01641 S, 0,2777 Bi_2S_3 entsprechend 0,22563 Bi und 0,1334 Te und Se.

Daraus berechnet sich für:

	I.	II.	III.
Gangart:	0,45%	0,44%	0,69%
S:	4,18 „	4,32 „	4,36 „
Bi:	60,09 „	59,72 „	59,93 „
Te:	35,09 „	35,19 „	35,43 „
Se:	—	—	—
	99,81%	99,67%	100,41%

Nach Abrechnung der Gangart verbleibt:

	I.	II.	III.
S:	4,20%	4,35%	4,39%
Bi:	60,36 „	59,98 „	60,34 „
Te:	35,25 „	35,35 „	35,68 „
Se:	—	—	—
	99,81%	99,68%	100,41%

Die Prozentzahlen durch die Atomgewichte dividiert, ergeben:

für I S: 4,20 : 32 = 0,1314 = 1
Bi: 60,36 : 208 = 0,2902 = 2
Te: 35,25 : 127 = 0,2775 = 2

für II S: 4,35 : 32 = 0,1359 = 1
Bi: 59,98 : 208 = 0,2884 = 2
Te: 35,35 : 127 = 0,2783 = 2

für III S: 4,39 : 32 = 0,1372 = 1
Bi: 60,34 : 208 = 0,2901 = 2
Te: 35,68 : 127 = 0,2801 = 2

Auch hieraus resultiert die Formel Bi_2Te_2S oder $2\,Bi_2Te_3 \cdot Bi_2S_3$. Es haben somit die Tetradymite von Orawicza und Schubkau gleiche Zusammensetzung.

Das Cumberlander Tellurmineral.

Das mir überlassene Mineral bestand aus unregelmässig begrenzten, metallisch glänzenden Massen, welche eine äusserst vollkommene und die ganze Masse einheitlich durchsetzende Spaltbarkeit nach einer Richtung besitzen. Dieselben gehören dem gleichen Krystallsytem an, wie Tetradymit, da nach der im hiesigen mineralogischen Institut ausgeführten Untersuchung des Herrn H. Smith aus London die Spaltungsebene drei genau unter 60^0 einander schneidende Knicke und eine kreisförmige Wärmeleitungsfigur zeigt. (Methode von Röntgen.) Auf frischen Spaltungsblättchen ist die Farbe eine graue, während äusserlich schwarze Anlauffarbe zu beobachten war. Auf den einheitlichen Spaltungsblättchen lässt sich sowohl mit der Lupe als mit dem Mikroskop keine Spur einer fremden Einlagerung oder einer Differenzierung im Aufbau entdecken. Das spezifische Gewicht wurde zu 7,321 ermittelt. Die qualitative Prüfung ergab nur S, Bi und Te. Bei der quantitativen Analyse habe ich jedes einzelne Stückchen gesondert untersucht.

I. 0,3432 g Substanz ergaben: 0,2326 $BaSO_4$ entsprechend 0,03194 S, 0,3350 Bi_2S_3 entsprechend 0,2722 Bi und 0,0440 Te.

II. 0,3948 g Substanz ergaben: 0,2702 $BaSO_4$ entsprechend 0,03711 S, 0,3830 Bi_2S_3 entsprechend 0,3112 Bi und 0,0500 Te.

Hieraus berechnet sich folgende prozentische Zusammensetzung:

	I.	II.
S:	9,31%	9,40%
Bi:	79,31 „	78,82 „
Te:	12,82 „	12,66 „
	101,44%	100,88%

Die Prozentzahlen durch die Atomgewichte dividiert, ergeben:

für I	S:	9,31	: 32	= 0,2909	= 8.727	= 3
	Bi:	79,31	: 208	= 0,3813	= 11,439	= 4
	Te:	12,82	: 127	= 0,10095	= 3,0285	= 1
für II	S:	9,40	: 32	= 0,29373	= 8,8119	= 3
	Bi:	78,82	: 208	= 0,37895	= 11,3685	= 4
	Te:	12,66	: 127	= 0,09972	= 2.9916	= 1

Dieses Ergebnis verlangt die Formel Bi_4S_3Te, resp. Bi (STe), worin Wismut in der zweiwertigen Form auftritt.

Theoretisch berechnet sich für dieses Verhältnis:

S:	9,10%
Bi:	78,86 „
Te:	12,04 „
	100,00%

Ein Analogon hierzu bietet der in der Natur vorkommende Karelinit $Bi_4S_4O_3$, ein Wismutoxysulfid, worin Wismut ebenfalls zweiwertig auftritt.

Herr Dr. F. Grünling, Kustos der hiesigen mineralogischen Sammlung, war mir in grosser Liebenswürdigkeit entgegengekommen, die analysierten Stufen auszusuchen und zu bestimmen; ich habe das an letzter Stelle besprochene neue Mineral mit seiner freundlichen Zustimmung Grünlingit genannt.

Ueber das Blättererz von Nagyág (Nagyágit).

Die bisher über dieses Mineral veröffentlichten Untersuchungen gehen in ihren Ergebnissen sehr erheblich auseinander. Die ersten Mitteilungen stammen von Klaproth, Brandes und Schönlein. Alle 3 Forscher konnten kein Antimon in dem Minerale nachweisen. Dies wurde erst durch Berthier und später Forbert ermittelt. In neuerer Zeit haben Sipöcz[1]) und Hanko[2]) Analysenresultate veröffentlicht. Eine Formel des in sehr weichen und glänzenden Blättchen auftretenden Minerals, die einfachere Verhältnisse repräsentiert, konnte bisher noch nicht aufgestellt werden. Das mag in zwei Gründen zu suchen sein: Das zur Verwendung gelangte Material war meist nicht ganz rein: es enthielt Ag, Cu, Fe, $CaCO_3$. Die Trennung des Tellurs vom Antimon bot stets sehr grosse Schwierigkeiten. Wollte man also Aussicht haben, zu einem befriedigenden Ziele zu gelangen, so stellte sich zuerst die Aufgabe einer einwurfsfreien Trennung beider Elemente entgegen.

Eine neue Methode zur Trennung des Tellurs vom Antimon.

Die bis jetzt bekannten Methoden sind zweierlei Art; sie leiden indessen beide an gewissen Mängeln und sind teilweise schwierig auszuführen. Die erste beruht auf der Fällbarkeit des Tellurs in salzsaurer Lösung durch Schwefeldioxyd; sie ist die am häufigsten benutzte, aber durchaus nicht einwandfrei, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte. Es ist längst bekannt, dass man Tellur als Präparat durch Ausfällen mit Schwefeldioxyd nicht rein erhalten kann; enthält näm-

[1]) Tschermak's Mineral. u petrogr. Mitt. (1886) 7. 267.
[2]) Zeitschr. Krystallogr. 17. 514.

lich eine Lösung Tellur und Antimon nebeneinander, so wird ein Teil des letzteren immer mit gefällt werden, selbst wenn die Menge der freien Salzsäure eine sehr grosse (bis zu 20% HCl) ist. Schon aus diesem Grunde ist die Methode für genauere quantitative Zwecke zu verwerfen. Wenn man, wie Rose[1]) angibt, die Lösung mit Weinsäure versetzt, so wird, wie ich mich zu überzeugen Gelegenheit hatte, auch hierdurch das Mitfallen des Antimons nicht verhindert. Ich verfuhr in der Weise, dass ich reines Tellurdioxyd und Antimontrioxyd in etwa 20% Salzsäure löste und dann nach Zusatz von etwa 1 Gramm Weinsäure auf 0,1 Gramm der Mischung in der Siedehitze Schwefeldioxyd einleitete. Der schwarze flockige Niederschlag enthielt ziemlich bedeutende Mengen Antimon.

Die zweite Methode wäre die von Wöhler[2]), welcher die fein gepulverten Tellurerze mit verkohltem Weinstein unter Luftabschluss einige Stunden im Tiegel glüht, mit Wasser auszieht und das in Lösung gegangene Tellurkalium durch Einblasen von Luft zersetzt; es wird sodann das Tellur in metallischem Zustand abgeschieden. Dies Verfahren kann wegen der leichten Zersetzbarkeit des Telluralkalis keine guten Resultate geben. Ich habe bei der obenerwähnten Trennung des Tellurs und Selens nach der Cyankaliummethode des öfteren beobachtet, dass man eine solche Tellurkaliumlösung nicht von einem Gefäss ins andere giessen kann, ohne dass eine Abscheidung von Tellur stattfindet. Es dürfte also sehr schwierig, wenn nicht unmöglich sein, die Wöhler'sche Schmelze zu extrahieren und den kohlehaltigen Rückstand mit Wasser auszuwaschen, ohne dass Tellur sich abscheidet und in Verlust gerät.

[1]) dessen: Analytische Chemie (6. Aufl.) 2. Teil. 438.
[2]) Mineralanalyse in Beispielen (2. Aufl.) S. 109.

Die Methode, welche ich bei der Analyse des Nagyágits mit dem besten Erfolge anwendete, beruht auf der leichten Zersetzlichkeit des Schwefeltellurs und der Unlöslichkeit des entstehenden Tellurs in mässig konzentrierter Salzsäure. Ein Tellursulfid dürfte überhaupt in reinem Zustand nicht zu erhalten sein, ich verweise in dieser Beziehung auf die Beobachtungen von Becker[1]) und Staudenmaier[2]), die ich in allen Einzelheiten bestätigen kann. Leitet man in eine Tellurdioxyd enthaltende salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff ein, so bewirkt jede Blase zuerst eine rötliche Trübung, die sofort in eine schwarze Fällung sich verwandelt: die enstandene schwarze Substanz ist nichts als ein mechanisches Gemenge von Tellur und Schwefel, dem man mit Schwefelkohlenstoff allen Schwefel entziehen kann. Das Tellur ist nun in einer Salzsäure, deren Gehalt von HCl 20% nicht übersteigt, völlig unlöslich, während sich Antimonsulfid leicht auflöst, und schien mir diese Verschiedenheit im Verhalten der beiden Körper ein gutes Mittel zur Trennung, was sich auch als richtig herausstellte. Zunächst wurde die Methode an Mischungen von Antimontrioxyd und Tellurdioxyd erprobt, und dabei in folgender Weise verfahren: Die mit Weinsäure versetzte, salzsaure Lösung der beiden Oxyde wird durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff völlig gefällt, und der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelkalium in der Wärme digeriert. (Schwefelammon wurde nicht verwendet wegen der zu raschen Zersetzlichkeit des Ammoniumsulfotellurits). Es geht dann alles in Lösung, das Tellur als Sulfotellurit. Diese Lösung, die nicht zu viel überschüssiges Schwefelkalium enthalten darf, wird nun unter Umrühren in heise 20%ige Salzsäure, die eben-

[1]) Annal. (1876) 180. 257.

[2]) Zeitschr. f. Anorg. Chemie 10. 219.

falls Weinsäure enthält, eingegossen, und einige Zeit digeriert, bis der Niederschlag flockig geworden ist und sich völlig abgesetzt hat. Man filtriert sodann ab und wäscht zunächt mit heisser Salzsäure, dann mit weinsäurehaltigem Wasser, bis das Filtrat kein Antimon mehr enthält. Den Tellur und Schwefel enthaltenden Niederschlag löst man in rauchender Salpetersäure, verdampft im Platintiegel zur Trockne und wägt Tellur als Dioxyd, oder man nimmt mit Salzsäure auf und fällt Tellur mit Schwefeldioxyd, das bei 105° getrocknet wird. Aus dem Filtrat wird Antimon als Sulfid abgeschieden und als solches zur Wägung gebracht. Es wurde auf dem Gooch-Tiegel gesammelt, längere Zeit mit Alkohol und dann mit einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Chloroform, endlich wieder mit absolutem Alkohol gewaschen; zuletzt wurde es noch im Luftbade auf 200° erhitzt, bis es in die krystallinische Modifikation übergegangen war.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Angewendete Substanz:	Gefunden:	Differenz:	Differenz auf d. Oxyde berechnet:
I.	0,1282 g TeO_2	0,1007 g Te = 0,1261 g TeO_2	0,0021 g	— 0,61%
	0,1316 g Sb_2O_3	0,1528 g Sb_2S_3 = 0,13095 g Sb_2O_3	0,00065 g	— 0,25%
II.	0,0927 g TeO_2	0,0736 g Te = 0,09215 g TeO_2	0,00055 g	— 0,36%
	0,0595 g Sb_2O_3	0,0688 g Sb_2S_3 = 0,5899 g Sb_2O_3	0,00051 g	— 0,31%
III.	0,1526 g TeO_2	0,1212 g Te = 0,15175 g TeO_2	0,00085 g	— 0,31%
	0,1233 g Sb_2O_3	0,1437 g Sb_2S_3 = 0,12317 g Sb_2O_3	0,00013 g	— 0,05%

Die Resultate sind also verhältnismässig recht befriedigende und jedenfalls bessere, als sie mit einer der andern Methoden erhalten werden können. Man muss indess genau nach obiger Vorschrift verfahren und darf besonders nicht versäumen, den beim Eingiessen der Schwefelkaliumlösung in Salzsäure erhaltenen Niederschlag auch auf dem Filter noch gut mit heisser Salzsäure und dann mit Weinsäurelösung zu waschen, da sich dem Tellur sonst unfehlbar Antimon beimengen würde. Bei grösseren Mengen empfiehlt es sich sehr, den Niederschlag nochmals in Schwefelkalium in Lösung zu bringen und nochmals mit Salzsäure auszufällen.

Das von mir untersuchte Blättererz entstammt der hiesigen mineralogischen Sammlung des Staates. Das Mineral war schön krystalliert, soweit man sehen konnte, völlig einheitlich und lag in Form von dünnen, biegsamen, sehr weichen, blaugrauen Blättchen vor; die qualitative Analyse ergab Pb, Au, Sb, Te und S; keine Spuren von Ag, Cu oder Fe; ich hatte also sehr reines Material zur Verfügung.

Zur quantitativen Bestimmung wurde die Aufschliessung teils durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr auf 260° vorgenommen, teils in Königswasser gelöst. Im ersteren Falle wurde, da die Aufschliessung bis auf einen geringen Teil erfolgt war, der Rückstand abfiltriert, und das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand wurde in wenig Königswasser gelöst. Es blieb nur eine geringe Menge Quarz; sie wurde von der Lösung getrennt, letztere zur Trockne verdampft, mit Salzsäure aufgenommen und hieraus mit Oxalsäure das Gold gefällt. Nach dem Trennen des Goldes wurde die Flüssigkeit mit dem ersten eingeengten Trockenrückstand vereinigt, in Salzsäure, der Weinsäure zugesetzt war, aufgenommen, und mit heissem Wasser verdünnt, bis alles in Lösung ging.

Nun wurde heiss mit Schwefelwasserstoff gefällt und der Niederschlag nach 24stündigem Stehen filtriert. Tellur und Antimon wurde hieraus mit Schwefelkalium aufgenommen und nach der oben beschriebenen Methode getrennt. Das Filter, samt Inhalt (PbS) wurde im Oxydationstiegel mit rauchender Salpetersäure oxydiert und das Blei als Sulfat gewogen. Bei der Lösung in Königswasser wurde direkt zur Trockne verdampft, wieder mit Salzsäure aufgenommen und sonst in gleicher Weise verfahren. Schwefel wurde stets in einer besonderen Portion bestimmt.

Die Resultate der einzelnen Analysen sind folgende:

I. 0,4286 g Nagýagit ergaben 0,0024 SiO_2, 0,0406 Au, 0,0363 Sb_2S_3 entsprechend 0,02593 Sb, 0,3359 $PbSO_4$ entsprechend 0,2295 Pb und 0,1019 TeO_2 entsprechend 0,8139 Te.

0,3293 g ergaben nach Entfernung von 0,002 SiO_2 0,2917 $BaSO_4$ entsprechend 0,04006 S.

II. 0,5539 g Nagýagit ergaben: 0,05295 Au, 0,4359 $PbSO_4$ entsprechend 0,2978 Pb und 0,1081 Te. Sb konnte wegen eines Unfalles leider nicht gewogen werden.

0,341 ergaben 0,3079 $BaSO_4$ entsprechend 0,042285 S.

Diese Resultate führen zu folgender prozentischer Zusammensetzung:

	I.	II.
Pb:	53,55 %	53,76 %
Au:	9,47 „	9,56 „
Sb:	6,05 „	— „
Te:	18,99 „	19,52 „
S:	11,895 „	12,40 „
Gangart (SiO_2):	0,56 „	— „
	100,515 %	

Nach Weglassung des geringen Quarzgehaltes resultieren die Werte:

	I.	II.
Pb:	53,84%	53,76%
Au:	9,53 „	9,56 „
Sb:	6,08 „	— „
Te:	19,10 „	19,52 „
S:	12,24 „	12,40 „
	100,79%	

Die Division dieser prozentischen Werte durch die Atomgewichtszahlen ergibt folgendes Verhältnis:

Pb:	53,84	: 207 =	0,260	0,52	10,4
Au:	9,53	: 197 =	0,0483	0,0966	1,932
Sb:	6,084	: 120 =	0,0507	0,1014	2,028
Te:	19,097	: 127 =	0,15040	0,3008	6,015
S:	12,24	: 32 =	0,3825	0,765	15,3

Auffallend ist bei diesem Verhältnis, dass sich Au : Sb : Te ziemlich genau wie 2 : 2 : 6 verhalten; die prozentische Zusammensetzung führt zur Formel:

$$Pb_{10}Au_2Sb_2Te_6S_{15},$$

die sich auflösen lässt in

$$Sb_2Te_3 \cdot Au_2Te_3 \cdot 5Pb_2S_3.$$

Aus $Pb_{10}Au_2Sb_2Te_6S_{15}$ berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Pb_{10}	= 2070 =	52,46 %
Au_2	= 394 =	9,985 „
Sb_2	= 240 =	6,082 „
Te_6	= 762 =	19,32 „
S_{15}	= 480 =	12,164 „
		100,011%

Es stimmen also die gefundenen Werte meist recht gut mit den aus der Formel berechneten überein. Die Annahme eines Bleisesquisulfides, das dem Pb_2O_3 entsprechen würde, erscheint allerdings befremdend, da

eine solche Verbindung bis jetzt nicht bekannt ist. Will man davon absehen, so könnte man unter der Voraussetzung, dass etwas zu viel Schwefel gefunden wurde, auch folgende Formel aufstellen:

$$8PbS \cdot 2PbTe \cdot 2AuTe_2 \cdot Sb_2S_3.$$

Jedenfalls würde die erstere Formel das einfachste Verhältnis interpretieren.

Krystallisationsversuche über Selen und über Schwefel – Selen – Tellur.

Die bis jetzt unternommenen Versuche, das Selen in messbaren Krystallen zu erhalten, führten stets zu Resultaten, die nur eine mikrospische Messung zuliessen. Genaue Angaben hierüber bringt Muthmann[1]). Vor ihm wollten verschiedene Forscher das Selen teils in grösseren Krystallen erhalten haben; so berichtete Bornträger[2]) über einen Selenkrystall, den er zufällig in einer Grösse von 2–3 mm bei einem Versuche vorfand; später von ihm unternommene, unter anscheinend gleichen Bedingnissen angestellte Versuche liessen ihn im Stich. Da es mir von Wichtigkeit erschien für die Beurteilung der Isomorphieverhältnisse der 3 Elemente, so habe ich diese Versuche wieder aufgenommen, hoffend, unter einer der verschiedensten Bedingungen, die ich dabei wählte, zu gut ausgebildeten grösseren Krystallen zu gelangen. Leider waren alle unternommenen Schritte resultatlos verlaufen.

Ich führe diese Versuche an als einen kleinen Beitrag zu diesem Gebiet, falls von anderer Seite solche wiederholt werden sollten.

1. Versuch: 10stündiges Erhitzen von metallischen Selen in einem Verbrennungsrohr im CO_2strome bei gewöhnlichem Druck: schwarze amorphe Metalltröpfchen und roter Anflug.

[1]) Zeitschr. f. Krystallogr. 17. 353.
[2]) Dinglers polyt. Journ. 242. 55.

2. Versuch: Ebenso bei 20 mm Druck: desgleichen.

3. Versuch: 20stündiges äusserst schwaches Erhitzen von metallischem Selen in einem Verbrennungsrohre in einer Wasserstoffatmosphäre bei 15 mm Druck: desgleichen.

4. Versuch: Starkes Erhitzen und rasches Abkühlen des Selendampfes: schwarze Tropfen.

5. und 6. Versuch: Je 20,0 Selenkalium wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, diese Flüssigkeit in einem Literkolben mit luftfreiem Wasser überschichtet. Der Kolben war verschlossen mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch den 2 bis nahe an das Flüssigkeitsniveau heranreichende Glasröhren eingeführt waren. Die eine derselben war aussen nach unten gebogen und in eine lange, sehr feine Kapillare ausgezogen; durch die andere wurde in dem einen Falle Stickstoff, im andern Wasserstoffgas solange eingeleitet, bis aller Sauerstoff aus dem Kolben verdrängt war; dann wurde das Einleitungsrohr rasch verschlossen und die beiden Gefässe an einem gleichmässig temperierten, kühlen Ort bei Seite gestellt. Durch möglichst langsame Diffusion der Luft durch die Kapillare und eine dadurch verursachte sehr allmälige Oxydation des Selenkaliums hoffte ich, deutliche messbare Krystallisation zu erzielen. Nach 8 Wochen war alles Selen in Form kleiner spitziger Nädelchen, die mannigfache Wachstumsformationen zeigten, ausgeschieden; sie liessen jedoch eine mikroskopische Messung nicht zu.

Durch Anwendung grösserer Mengen, bei Beibehaltung des gleichen Prinzips, nämlich einer sehr verlangsamten Oxydation, glaubte ich nun sicher zum Ziele gelangen zu müssen und dehnte daher diese Methode gleichzeitig auch auf ein Gemenge von Schwefelkalium, Selenkalium und Tellurkalium im starken Ueberschuss des ersteren aus.

7. und 8. Versuch: In einem Becherglas von 2500 ccm Inhalt war ein etwas kleineres von ca. 1800 ccm Inhalt auf einem kleinen Glasfuss aufgestellt und das ganze mit völlig luftfreiem, kalten Wasser angefüllt. Auf dem Boden des inneren Gefässes wurde eine konzentrierte Lösung von 80,0 Selenkalium respektive von 50,0 Schwefelkalium, 20,0 Selenkalium und 20,0 Tellurkalium geschichtet, während in das äussere die zur Oxydation bis zu den freien Elementen berechnete Menge Kaliumdichromat in Stücken gebracht wurde. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung $2(K_2CrO_4 \cdot CrO_3) + 3K_2S = 2K_2CrO_4 + Cr_2O_3 + 3H_2O + 3S$ $3K_2O + 3K_2Cr_2O_7 = 6K_2CrO_4$.

Das ganze wurde unter eine Glasglocke gebracht, letztere völlig evacuiert und dann mit Stickstoff gefüllt.

Bei einer ziemlich konstanten Temperatur von ca. 11—12° waren die beiden Glocken $^3/_4$ Jahre sich selbst überlassen. Durch die äusserst verlangsamte Auflösung des Kaliumdichromats und die Diffusion dieser Lösung in die Lösung der Kaliumsalze sollte nun eine sehr allmälige Oxydation und Krystallisation ermöglicht werden.

Im ersten Fall war alles Selen am Boden des inneren Gefässes in krystallisierter Form abgeschieden, über dem eine dicke Schicht ausgeschiedenen Chromhydroxyds lagerte. Die Krystalle waren auch dieses Mal nur in kleinen, spitzen verzweigten Nädelchen ausgebildet. Im 2. Versuch hatte sich über dem Flüssigkeitsniveau eine Haut von Tellur abgeschieden, der Inhalt des inneren Gefässes bestand aus einem gallertartigen Magma. Es wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, alles Chromhydroxyd ging in Lösung. Die abfiltrierte Masse bestand aus einem äusserst klein krystallisierten, mechanischen Gemenge von den drei Elementen. Einzelne herausgenommene, grössere Schwefelkryställchen liessen auch den Nachweis von Selen zu.

Zusammenfassung.

Es sei am Schlusse noch gestattet, eine Parallele zwischen den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung und den Retgers'schen Argumenten zu ziehen. Dieselbe lässt sich kurz zusammenfassen.

Für die Zugehörigkeit des Tellurs zur Schwefelgruppe sprechen bisher schon die von Staudenmaier hervorgehobenen Wasserstoff-Verbindungen und die Tellurmetalle. Es ist nicht zu verwundern, dass erstere mit dem mit der Höhe des Atomgewichtes zunehmenden metallischen Charakter des Tellurs unbeständiger wird, was sich in deutlicher Reihenfolge bei SH_2, SeH_2 und TeH_2 konstatieren lässt.

Ein gleiches gilt für die Stickstoffverbindungen dieser Elemente hinsichtlich ihrer Beständigkeit. Mit der Zunahme des Atomgewichtes wächst auch der explosive Charakter derselben.

Der Tetradymit Bi_2Te_2S oder $2\ Bi_2Te_3 \cdot Bi_2S_3$ ist als eine chemische Verbindung anzusehen. Die Uebereinstimmung der von den verschiedensten Fundorten stammenden Mineralien in ihrer Zusammensetzung kann keine zufällige sein; auch ist nicht einzusehen, mit welchen fremden Sulfiden das Tellurwismut mechanisch verunreinigt sein sollte, wenn in dem teils absolut einwurfsfreien, grossen und messbaren Krystallen ausser Wismut, Tellur und Schwefel und höchstens dem mit beiden letzteren isomorphen Selen ein weiteres Element nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Frage der Te und Bi haltenden Mineralien ist durch vorliegende Untersuchung aufgeklärt worden. Was zunächst den Tetradymit betrifft, so repräsentiert dieses Mineral, wie durch mehrere Analysen nachgewiesen wurde, eine durchaus einheitliche Zusammensetzung von der Formel Bi_2Te_2S. Hie und da sind

für Te oder S kleine Mengen von Se eingetreten. Auch der Grünlingit kann bezüglich seiner Zusammensetzung als völlig festgestellt gelten, er besitzt die Formel Bi_4T_3S. Retgers Behauptung, dass einfach verunreinigte Wismutstufen vorliegen, ist damit endgiltig widerlegt.

Beim Nagyágit liegt die Sache so, dass wahrscheinlich alles Tellur an Gold und Antimon, aller Schwefel dagegen an Blei gebunden ist. Wenigstens ist nach den Analysenresultaten die wahrscheinlichste Formel $Au_2Te_3 \cdot Sb_2Te_3 \cdot 5Pb_2S_3$. Ob diese Verbindung als Sulfosalz aufzufassen ist, darüber kann eine Entscheidung nicht getroffen werden. Mineralsynthetische Versuche über diese Frage liegen leider nicht vor.

Im Kaliumselenbromid und Kaliumtellurbromid treten Selen und Tellur isomorph mischbar auf.

Gegen eine Zugehörigkeit des Tellurs zur Platingruppe spricht das verschiedene Verhalten des Kaliumplatinchlorides und Kaliumtellurbromides, resp. deren freier Wasserstoffverbindungen bei der Elektrolyse: auch die isomorphe Mischung des $K_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ mit $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ bietet keinen Grund, das Tellur aus der Schwefelgruppe zu entfernen. Zudem krystallisiert auch das $Ka_2RuO_4 \cdot 1H_2O$ nicht in isomorpher Mischung mit $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$, was nach Retgers Hypothese zur Folge haben müsste, dass Ruthenium und Osmium (wegen der verschiedenen Hydratisierung der beiden Salze) nicht in eine Gruppe zusammengehören.

Ueber Darstellung und Reaktionen einiger Selencyanverbindungen.

Kypke und Neger[1]) haben die Einwirkung starker Oxydationsmittel auf Selencyankalium studiert. Sie erhielten hiebei 2 Körper, die in ihren äusseren Erscheinungen sehr verschieden waren. Beim Einleiten von Chlor in eine ca. 10%ige Lösung von Selencyankalium in Wasser schied sich ein roter Körper, dessen Krystalle im reflektierten Lichte blau erschienen, aus, und der bei weiterer Einwirkung eine zitronengelbe Farbe annahm, während die Flüssigkeit ebenfalls stark gelb gefärbt war. Bei dem Prozesse entwickeln sich reiche Mengen von Chlorcyan. Sie haben keine Analysen ausgeführt.

Verneuil[2]) hat das Studium dieser Verbindungen wieder aufgenommen und beschreibt den einen roten Körper als eine Doppelsalzverbindung von KCNSe mit $C_2N_2Se_3$. Das letztere ist der schon oben erwähnte gelbe Körper. Aus ersterem erhielt er durch Behandeln mit Alkohol eine Lösung, die rasch Selen fallen liess, und nach dem Abdunstenlassen braun gefärbte Krystalle mit violettem Reflex zurückliess, deren Analyse die Formel $C_3N_3Se_3K$ ergab. Letzteres ist nach Verneuil[3]) wohl aufzufassen als eine Verbindung von 2 CNSeK, $C_2N_2Se_3$ und dem ebenfalls von ihm erhaltenen C_2N_2Se (Cyanmonoselenid), denn:

$$\left.\begin{matrix} C_2N_2Se_2K_2 \\ C_2N_2Se_3 \\ C_2N_2Se \end{matrix}\right\} = 2\,C_3N_3Se_3K.$$

Ich hoffte, wegen der starken Reaktionsfähigkeit des $C_2N_2Se_3$ — dasselbe lässt mit einer grossen Anzahl organischer Flüssigkeiten zusammengebracht augen-

[1]) Annal. 105. 207.

[2]) Annal. de Chim. et de Physic 9. 326.

[3]) l. c. 348.

blicklich Se fallen unter Entwickelung von HCN — in demselben ein Mittel zu finden zur Einführung der Cyangruppe, besonders in Fällen, in denen man von Anwendung des Cyankaliums gerne Umgang nähme. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die Reaktion des Cyantriselenides nie so glatt verläuft, wie es auf den ersten Blick glauben liess, und dass dasselbe zu besagtem Zwecke nicht verwendbar ist.

Die zu obigem Zwecke erforderliche Darstellung desselben in grösseren Mengen führte mich notgedrungen auch auf die des Selencyankaliums.

Die Darstellung des Selencyankaliums.

Schon Berzelius[1]) erwähnt, dass beim Schmelzen des Selens mit Ferrocyankalium ein Salz erhalten werde, welches das allgemeine Verhalten des Schwefelcyankaliums besitze, aber weniger beständig sei als diese Verbindung. Crookes[2]) hat später dieses Salz wieder hergestellt und seine quantitative Zusammensetzung durch Bestimmung des Kaliums und Selens als KCNSe ermittelt.

Er schmilzt 1 Teil Selen mit 3 Teilen Ferrocyankalium in einer Retorte zusammen und extrahiert die grünlich schwarze Masse mehrere Tage mit absolutem Alkohol. Der Rückstand besteht aus Kohleeisen und wenig Seleneisen. Das Filtrat reinigt er vom gelösten Cyankalium und cyansaurem Kalium durch längeres Einleiten von Kohlensäure, wodurch unlösliches primäres Kaliumcarbonat entsteht. Schliesslich destilliert er den Alkohol ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und lässt über Schwefelsäure eindunsten.

[1]) Traité de Chimie III. 105

[2]) Annal. 78. 177.

Schiellerup[1]) und nach ihm Kypke und Neger[2]) lösen kalt gefälltes rotes Selen in wässeriger Cyankaliumlösung, kochen zur Entfernung des cyansauren Kaliums einige Zeit, dampfen ab und nehmen das Selencyankalium mit Alkohol auf.

Die beiden Methoden haben den Nachteil, dass sie entweder zu umständlich oder mit zu grossen Verlusten des teuren Selenmaterials verbunden sind. Ich versuchte deshalb eine andere Darstellung zu finden.

65—70 Gramm reines (99%) Kaliumcyanid werden mit 79 Gramm Selen (molekulare Mengen) recht innig gemischt und bei möglichst niederer Temperatur zusammengeschmolzen. Man lässt langsam erkalten und gibt zu der grauen oder rötlichen Schmelze ca. 20 bis 30 Gramm Wasser. Dann digeriert man unter Ersatz des verdampfenden Wassers 3—4 Stunden auf dem Wasserbade, bis die fein verteilten Selenkügelchen völlig verschwunden sind; man dampft möglichst zur Trockene ab und löst den Krystallbrei in 1 Liter absolutem Alkohol. Es bleibt nur eine ganz geringe Menge Schlamm zurück. Nachdem man 2 Stunden einen Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet hat, destilliert man vom Filtrat den Alkohol ab, lässt erkalten und trennt die ausgeschiedene Krystallmasse von der Mutterlauge, die nochmals in gleicher Weise behandelt wird.

Man erhält auf diese Weise eine Ausbeute von 96—98% und ein absolut reines Produkt, dessen Eigenschaften von obigen Autoren schon genugsam beschrieben sind. Die Analyse ergab aus:

0,4975 gr Substanz = 0,2725 Se = 54,77%
= 0,3022 K_2SO_4 = 0,1354 K = 27,23%

[1]) Annal. 109. 125.
[2]) Ebenda 115. 207.

Mit dem theoretischen Erfordernis resultiert folgende Vergleichung:

gefunden:	berechnet:
Se 54,77%	54,86%
K 27,23 „	27,08 „
CN	18,06 „
	100,00%

Die Darstellung des Cyantriselenides.

Verneuil hat ebenso wie Kypke und Neger dasselbe durch Einwirkung von Chlor auf eine 10%ige Lösung von Selencyankalium hergestellt. Die Ausbeute ist hiebei nur eine sehr geringe, wenn man zu einem völlig reinen Produkt gelangen will. Eine möglichst gute Ausbeute ist jedoch um so mehr erwünscht bei dem verhältnismässig geringen Prozentgehalt an Cyan, dessen Wirkung speziell ins Auge gefasst war.

Das Selencyankalium erleidet aber, wie schon die beiden letzten Forscher angaben, die gleiche Zersetzung unter dem Einfluss der höheren Stickstoffoxyde. Ich bediente mich derselben und erhielt nach folgendem Verfahren die beste Ausbeute: Das Selencyankalium wurde in einer flachen Glasschale ausgebreitet, mit ungefähr dem 3. Teil bis der Hälfte seines Gewichtes mit Wasser versetzt und auf dieses breiartige Gemenge unter ständigem Umrühren aus einer Retorte von böhmischem Glas ein Gasstrom von Stickdioxyd, der durch Erhitzen von Bleinitrat dargestellt war, geleitet. Zuerst wird die Masse rot (es bildet sich das eben erwähnte Doppelsalz), bleibt dies ziemlich lang, um dann rascher in gelb überzugehen, wobei sie bedeutende Volumvermehrung erfährt. Gegen die Mitte der Operation wurde, um die Reaktion zu beschleunigen, in kleinen Portionen rauchende Salpetersäure zugegeben, was starkes Aufschäumen bewirkt. Während der ganzen Dauer der Einwirkung entwickelt sich Cyan und Blausäure.

Die ganze Darstellung ist in starker Eiskühlung vorzunehmen. Es ist dann rasch abzusaugen, mit wenig destilliertem Wasser nachzuwaschen, da sonst leicht Zersetzung eintritt, und auf dem Thonteller über Schwefelsäure recht gut auszutrocknen.

Dieses Rohprodukt besteht aus einem Gemenge von Cyantriselenid und Salpeter. Man entzieht demselben mit kochendem, reinstem Benzol das Cyantriselenid, das sich darin mit rotgelber Farbe löst und beim Erkalten in schönen Blättchen oder prismatischen, oft sternförmig verwachsenen Nadeln ausscheidet. Dieselben zeigen unter dem Mikroscop bei gekreuzten Nikols lebhafte Interferenzfarben, eine Eigenschaft, die bei dem Rohprodukt nicht beobachtet wurde. Erhitzt, schmilzt es bei 132° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die sich bei 148,5° zersetzt unter Abscheidung von Selen. Im Reagensrohr langsam erhitzt, erhält man ein Sublimat, das aus unzersetztem Selenid und Selendioxyd besteht. In Wasser ist es als solches vollkommen unlöslich, vielmehr zersetzt es sich damit unter Abscheidung von Selen und Bildung von seleniger Säure. Es kann also auch nicht, wie Verneuil[1]) angibt, sich daraus in Nadeln abscheiden. Die von ihm erwähnte Abscheidung geschieht aus der sauren Cyankalium enthaltenden Flüssigkeit. Seine besten Lösungsmittel sind heisses Benzol und Chloroform; auch Schwefelkohlenstoff nimmt wenig davon auf. In Alkohol und Aether zersetzt es sich unter Abscheidung der schwarzen Selenmodification. Die Einwirkung des Aethers in der Siedehitze hat Verneuil schon näher beobachtet und die Bildung von $C_3N_3Se_3NH_4$ festgestellt, nebenbei scheidet sich wieder schwarzes Selen ab, aus der Flüssigkeit fällt ein Gemenge von unzersetztem Triselenid und Monoselenid aus. Wie schon oben erwähnt, reagiert es sehr lebhaft mit noch vielen anderen organischen Flüssigkeiten,

[1]) l. c. 331.

z. B. Aceton, Acetessigester, Nitromethan u. a. m. Die Einwirkung auf die beiden ersteren habe ich näher untersucht. Um die Molekulargrösse festzustellen, habe ich nach der Siedepunktsmethode im Beckmann'schen Apparate nachstehende Bestimmungen ausgef ü

1) in Benzol:

Gewicht des Benzols	25,0
„ der Substanz	0,4195
Erhöhung des Siedepunktes . . .	0,155°

$$M = 100 \cdot 267 \cdot \frac{0{,}4195}{25 \cdot 0{,}155} = 289.$$

2) in Chloroform:

Gewicht des Chloroforms . . .	35,0
„ der Substanz	0,3513
Erhöhung des Siedepunktes . .	0,130°

$$M = 100 \cdot 366 \cdot \frac{0{,}3513}{35{,}0 \cdot 0{,}13} = 282{,}6$$

Es berechnet sich das Molekulargewicht aus der Formel $C_2 N_2 Se_3$ zu 289.

Einwirkung des Cyantriselenides auf den Acetessigester.

10,0 g Selenid wurden in kleinen Portionen in 15—18 gr. Acetessigester in Eiskühlung eingetragen und dann ca. 2 Stunden in der Kugelmühle ebenfalls in Eiskühlung gerührt. Es tritt von Beginn der Einwirkung an starker Geruch nach Blausäure auf, die Flüssigkeit färbt sich dunkel rotgelb und Selen scheidet sich in der schwarzen Modification als schweres Pulver ab. Man filtrierte ab, wusch mit wasserfreiem Aether nach und fraktionierte nach dem Abdunsten des letzteren im Vakuum. Die unter einem Druck von 26—28 mm bei 86—88° siedenden Anteile waren gelb gefärbt und zeichneten sich durch einen äusserst intensiven, höchst unangenehmen, lauchartigen Geruch aus. Die Reaktion war sauer. Die Analyse ergab nur

Spuren von Stickstoff, weiter war Selen ausgeschieden worden, die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes ergab Werte, die annähernd der berechneten Zusammensetzung des Essigesters entsprachen.

Auch die ersten Fraktionen, eine, die unter 74° überging, und die 2. zwischen 74° und 81° resultierende, hatten den oben erwähnten lauchartigen Geruch stark anhaften, und ergaben nach abermaliger Fraktionierung weder Stickstoff- noch Selengehalt. Die bei der Einwirkung von Triselenid aufgetretene Blausäure hatte aber wohl die Reaktion der beiden Körper ausser Frage gestellt. Ebenso ist die Annahme berechtigt, dass sich ein selenhaltiges Reaktionsprodukt gebildet hat, da die Flüssigkeit nach der Einwirkung stark gelb gefärbt war und den scharfen Lauchgeruch besass, der allen Produkten hartnäckig anhaftete, bei längerem Stehen aber weiterhin sehr viel rotes Selen abschied.

Einwirkung des Triselenides auf Aceton.

14,5 g Selenid wurden mit 20 g Aceton zunächst unter Eiskühlung, dann bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden in der Kugelmühle gerührt und darauf 12 Stunden bei 15° stehen gelassen. Es trat allmählige Zersetzung des Selenides ein unter Gelbfärbung der Flüssigkeit und starker Entwickelung von Blausäure; ebenso war wieder schwarzes Selen abgeschieden. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit wasserfreiem Aether und dem Verjagen des letzteren schied sich aus der Flüssigkeit ein gelber Körper aus, der die Eigenschaften des Triselenides besass. Durch die Einwirkung desselben auf das Aceton hatte sich wohl etwas Cyanaceton gebildet und in dieser blausäurehaltigen Flüssigkeit hatte sich das überschüssige Triselencyanid unverändert gelöst. Mit reinem Aceton zusammengebracht, trat sofort wieder Zersetzung unter reichlicher Selenabscheidung ein.

Ueber den Selenstickstoff.

Soubeiran hat im Jahre 1838 zuerst den Schwefelstickstoff hergestellt. Derselbe ist seitdem vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Auf Wöhlers Veranlassung unternahm es Espenschied[1]), die Darstellung eines analogen Produktes aus Stickstoff und Selen zu versuchen. Er erhielt auch ein solches durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Selentetrachlorid. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt eine sehr lebhafte Umsetzung ein und man erhält nur Selen, Chlorammonium, Stickstoff und Wasserstoff. Bei starker Abkühlung und starker Verdünnung des Ammoniaks erhielt Espenschied eine braune, stark aufgequollene Masse, aus der er den Selenstickstoff als orangegelbes amorphes Pulver isolierte. Er hat ihn jedoch nicht völlig rein erhalten können und vermutete ebenso wie Soubeiran bei dem Schwefelstickstoff, dass seine Verbindung Wasserstoff enthielte, entsprechend der Formel Se N H. Durch sehr eingehende Untersuchungen hat Verneuil[2]) die Irrigkeit dieser Annahme nachgewiesen, dem es auch gelungen ist, den Selenstickstoff in reinem Zustand zu erhalten. Die von mir ausgeführten Analysen des amorphen wie des krystallisierten Produktes ergaben eine völlige Uebereinstimmung mit den Untersuchungen Verneuils.

Fordos und Gelis[3]) haben durch Einwirkung von Ammoniakgas auf eine Lösung von Schwefelchlorür in Schwefelkohlenstoff reinen Schwefelstickstoff hergestellt. Auf dem gleichen Wege gelangte Verneuil zu einem reinem Selenprodukt. Ich habe mich des gleichen Verfahrens in folgender Weise bedient:

[1]) Annal. 113. 101.
[2]) Annal. de Chim. et Phys. 9. 359.
[3]) Compt. rend. 31. 702.

Selentetrachlorid erhielt ich durch Ueberleiten eines völlig trockenen Chlorstromes über schwarzes gepulvertes Selen, das in grossen Porzellanschiffchen in einem sehr langen, ca. 3—4 cm weiten Verbrennungsrohr untergebracht war. Zu Beginn der Einwirkung erhitzt sich die Masse ziemlich stark unter völliger Absorption des Chlorgases und Bildung von $SeCl_2$. Ist das Verbrennungsrohr völlig mit Chlordämpfen erfüllt, so wird es unter den Schiffchen, welche das Selendichlorid als tiefrotbraune Flüssigkeit enthalten, allmählig stark erhitzt. Selentetrachlorid sublimiert dann als weisse Krystallmasse in den kälteren Teil des Rohres, von wo es leicht zu entfernen ist.

30 g werden mit wenig Schwefelkohlenstoff, der zur völligen Reinigung über Calomel und dann über Chlorcalcium destilliert war, zu feinem Pulver zerrieben und in 3 Ltr. Schwefelkohlenstoff suspendiert. — (Das Lösungsvermögen des Schwefelkohlenstoffs für Selenchlorid ist 650 : 1). In diese Mischung wurde aus konzentrierter Ammoniakflüssigkeit mit Wasserstoff verdünntes Ammoniak, das zum völligen Trocknen durch 2 Kalk- und 1 Kalithurm geschickt wurde, in langsamem, gleichmässigen Strome eingeleitet. Das Einleitungsgefäss, ein grosser Rundkolben, muss stets stark gekühlt sein und muss häufig umgeschüttelt werden. Das Einleitungsrohr soll ziemlich weit sein und nur wenig unter das Niveau der Flüssigkeit eintauchen; dies vermeidet einerseits ein Verstopfen des Rohres, andererseits eine zu frühzeitige Abscheidung von Selen, das entsteht durch Einwirkung überschüssigen Alkalis auf den im Einleitungsrohr gebildeten Selenstickstoff. — Die Farbe geht bei mässigem Ammoniakstrom unter Abscheidung von Chlorammonium durch zartes Blassrot in ein schönes Cochenillerot über; dies ist jedoch nicht sehr lange beständig, die Flüssigkeit

wird wieder farblos, während sich ein reichlicher, brauner Niederschlag absetzt. Schliesslich wird dieser wieder heller und die Operation muss unterbrochen werden, wenn alles Selenchlorid verschwunden und der Niederschlag eine orangerote Farbe angenommen hat. Man lässt absitzen, coliert rasch ab, wäscht mit wenig Schwefelkohlenstoff nach, presst den Rückstand, der aus Selenstickstoff und Chlorammon besteht, aus und trocknet im kalten Luftstrom zur völligen Entfernung des Schwefelkohlenstoffs. Nun löst man mit Wasser das Chlorammonium weg, sammelt den Selenstickstoff auf einem Nutschenfilter, wäscht mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff zur Entfernung etwa noch beigemengten Selens gut aus und bewahrt ihn am besten unter Benzol oder Schwefelkohlenstoff auf. Es ist nicht ratsam, den Selenstickstoff wegen seiner höchst gefährlichen explosiven Eigenschaften trocken aufzubewahren.

Während des Farbenüberganges von Braun in oranges Rot tritt Stickstoffentwickelung ein, was schon Verneuil nachgewiesen hat. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$3\,SeCl_4 + 16\,NH_3 = 3\,SeN + 12\,NH_4Cl + N.$$

Die Ausbeute ist keine quantitative, es ist nicht zu vermeiden, selbst bei sorgfältigster Darstellung, dass überschüssiges Ammoniak auf Selenstickstoff einwirkt unter Bildung freien Selens; auch der Schwefelkohlenstoff erleidet durch das Alkali unter Abscheidung freien Schwefels eine Zersetzung; dieser geht mit dem Selen im überschüssigen Schwefelkohlenstoff in Lösung; die abfiltrierte Flüssigkeit ist daher stark rotgelb gefärbt, beim Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs krystallisiert das isomorphe Gemenge beider Elemente aus. Ich erhielt bei Anwendung obiger Mengen 2,73 g prächtig rubinroter Krystalle.

Wird die Einwirkung des Ammoniaks zu lange fortgesetzt, oder geschieht sie zu rasch, so erhält man fast gar keinen Selenstickstoff. Im 2. Falle tritt auch der beschriebene Farbenübergang nicht so deutlich auf. Eine gleiche Zersetzung erfolgt nach meinen Beobachtungen, wenn der Schwefelkohlenstoff nicht völlig trocken ist, ich erhielt bei Anwendung eines solchen gar keinen Selenstickstoff; der Niederschlag war nur Selen. Die Flüssigkeit war gelb gefärbt und schied nach dem Filtrieren bei kurzem Stehen eine reichliche Menge schön hellgelber, stark doppelbrechender Krystallnädelchen aus, die sich als Ammonsulfid identifizieren liessen. Sie lösten sich äusserst leicht in Wasser, Eisen- und Bleisalzlösung wurden durch diese Lösung als Sulfide gefällt.

Mit Kalilauge entwickelte sich reichlich Ammoniak.

Die Operation ist bei Anwendung obiger Mengen nach ca. 3 Stunden vollendet.

Zur Bestimmung des Selens habe ich das Produkt mit ganz verdünnter Salpetersäure oxydiert, und das Selen, wie bereits oben öfters erwähnt, aus salzsaurer Lösung mit Schwefeldioxyd gefällt. Die Bestimmung des Stickstoff habe ich teils nach der Dumas'schen Methode ausgeführt, teils durch Destillation der Substanz mit starker Kalilauge als Ammoniak, das in überschüssiger Schwefelsäure aufgefangen wurde. Diese wurde dann zurücktitriert.

Das amorphe Produkt, bei 100° getrocknet, ergab aus:

0,5785 g Substanz 0,4927 g Selen = 85,15%
0,1240 g „ 16,6 ccm N bei 12° und 724 mm Druck = 15,34%
0,005 Wasser
= 0,0005556H = 0,45%

Die Verbrennung muss wegen der höchst explosiven Eigenschaften des Selenstickstoffes mit grösster Vorsicht ausgeführt werden. Ich habe das Produkt mit der ca. 300—400fachen Menge Bleichromat gemischt und durch langsamste Wärmestrahlung verbrannt. Trotzdem passierten ab und zu kleine Verpuffungen im Verbrennungsrohr.

Das crystallisierte Produkt ergab bei:

0,4367 g angewandter Substanz = 0,3706 Se = 84,87 %
0,2504 g „ „ = 0,04625 NH_3
= 0,038086 N = 15,21 %

Beide Resultate stimmen mit der Theorie überein, denn:

	gefunden		berechnet
Se	85,15 %	84,87 %	84,95 %
N	15,34	15,21	15,05
	100,49 %	100,08 %	100,00 %

Die oben berechneten 0,45 % Wasserstoff kommen aus der geringen Menge Wasser, welche das Bleichromat während des Mischens absorbiert hatte.

Im amorphen Zustand ist der Selenstickstoff ein orangerotes Pulver; derselbe ist unlöslich in Wasser, Alkokol und Aether; am meisten löst er sich in Schwefelkohlenstoff, den er deutlich gelb färbt; ganz wenig auch in Benzol. Eisessig löst ihn nach meinen Beobachtungen entgegen anderen Angaben, nicht. Verneuil gibt an, dass amorpher Selenstickstoff nach mehrwöchentlichem Aufbewahren unter Benzol in eine krystallisierte Modifikation übergehe. Ich beobachtete, dass bei einer Temperatur von 10—12° dieser Uebergang schon nach wenigen Tagen vollständig erfolgt war. Ein gleiches Verhalten zeigt er auch unter Eisessig und Schwefelkohlenstoff, in letzterem am raschesten. Unter einem Gemisch von Alkohol und Aether zu gleichen Teilen

hält sich das amorphe Produkt bedeutend länger; es war nach 4 Monaten nur ein geringer Teil in Krystallform vorhanden. Es scheint demnach der Selenstickstoff überhaupt das Bestreben zu haben, allmählig von der amorphen in die krystallisierte Modifikation überzugehen. Erstere dürfte wohl auch die entschieden labilere Form dieser an und für sich höchst endothermischen Verbindung sein. Dass Chlor, starke Salzsäure und Schwefelsäure Selenstickstoff unter Explosion zersetzen, geben schon Espenschied und Verneuil an; ebenso verhält er sich, wenn er mit dem Dämpfen von conc. Salpetersäure zusammengebracht wird. Durch Kalilauge entsteht daraus Selen, selenige Säure und Ammoniak nach folgender Gleichung: $4\ SeN + 6\ KaOH + 3\ H_2O = 4\ NH_3 + 3\ K_2SeO_3 + Se$. Die leichteste Berührung bringt ihn zur stärksten Detonation. Es entwickelt sich eine rote Wolke von Selen und der charakteristische Geruch nach Selenwasserstoff. Die Explosion durch Erhitzen erfolgt erst bei höherer Temperatur. Verneuil gibt als Zersetzungspunkt 230° an; ich habe denselben nochmals bestimmt und fand für das krystallisierte Produkt bei 730 mm Druck 213°. Im Luftbad einer langsam zunehmenden Temperatur bis zu 180° ausgesetzt, verliert das Produkt ohne jede Detonation allen Stickstoff unter Hinterlassung schwarzen geschmolzenen Selens.

Die Krystalle des Selenstickstoffs sind denen des Schwefelstickstoffs äuserst ähnlich. Es sind kleine Prismen, dunkler gefärbt als der letztere; sie zeigen im auffallenden Lichte gelbrote, im reflektierten tiefdunkelrote Farbe und besitzen deutlich gerade Auslöschung. Alle Lösungsversuche, die zum Zwecke einer Molekulargewichtsbestimmung angestellt wurden, verliefen negativ. In Phenol löst sich der Selenstickstoff zu einer tiefdunkelroten, in Naphtalin zu einer

gelbgefärbten Flüssigkeit unter jedesmaliger, wenn auch geringer Abscheidung von Selen. Nach Berthelot und Vieille beträgt die Absorption bei der Bildung des Selenstickstoffs = 42,3 Kal. Schwefelstickstoff benötigt hiezu nur 31,9 Kal. Hieraus erhellt auch, dass dem Selenstickstoff eine viel stärker explosive Natur zukommt. Muthmann[1]) und seine Schüler Clever und Seitter[2]) haben verschiedene Derivate des Schwefelstickstoffs erhalten. Zum Studium des Verhaltens des Selens wurden gleiche Versuche angestellt. Ich erhielt eine Bromverbindung der Formel N_3Se_4Br, die nach der Analogie mit dem Thiotrithiazylbromid N_3S_4Br den Rückschluss gestattet, dass das einfache Molekül des Selenstickstoffs, ebenso wie das des Schwefelstickstoffs durch die Formel N_4Se_4 oder

$$\begin{array}{ccc} N< & \begin{matrix}Se\\Se\end{matrix} & >N \\ \| & & \| \\ N< & \begin{matrix}Se\\Se\end{matrix} & >N \end{array}$$

ausgedrückt wird.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Selenstickstoff.

Während man durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Schwefelstickstoff zum Thiotrithiazylchlorid gelangt, konnte vom Selenstickstoff kein analoges Derivat erhalten werden. Die Einwirkung in der Kälte führte zu einem amorphen, sehr zersetzlichen schwarzen Produkt. Eine Suspension von Selenstickstoff in Benzol mit Acetylchlorid 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, reagiert unter rascher Rotfärbung der Flüssigkeit und scheidet ein gelblichweisses, krystallisiertes Produkt ab; dasselbe konnte nicht näher untersucht

[1]) Zeitschrift anorg. Chemie 12. 200.
[2]) Berichte: 30. 627.

werden, da es bei der geringsten Berührung mit der atmosphärischen Luft sich sofort zersetzt. Die qualitative Prüfung des zerstörten Produktes ergab noch Se, NCl und CH_3COOH. Vielleicht ist dasselbe ein Acetylderivat.

Einwirkung der Halogene auf den Selenstickstoff.

Schon Espenschied fand nach seinen Angaben über die Reaktionen des Selenstickstoffs, dass die Einwirkung des Chlors in einer gänzlichen Zersetzung desselben unter Explosionserscheinung besteht. Ich glaubte deshalb, die Halogene in weniger energisch wirkender Form anwenden zu müssen, wollte ich zu Verbindungen derselben mit Selenstickstoff gelangen, und wählte ihre zum Teil ziemlich stark verdünnten Lösungen in Schwefelkohlenstoff.

a) 2,0 amorpher Selenstickstoff wurden mit wenig Schwefelkohlenstoff befeuchtet, in eine Kältemischung gebracht und mit einer gesättigten Lösung von Chlor in Schwefelkohlenstoff vermischt. Nach verhältnismässig kurzer Zeit tritt Zersetzung ein. Die Substanz explodiert beim Erhitzen nicht mehr, nach längerem Stehen war alles in Selentetrachlorid verwandelt. Bei Anwendung einer verdünnteren Chlorlösung resultierten Produkte, die eine einheitliche Formel nicht ergaben.

b) Behandelt man Selenstickstoff mit einer Bromlösung bei gewöhnlicher Temperatur, so tritt eine rasche Zersetzung ein und es resultiert Selenbromid. Wendet man dagegen eine verdünnte Bromlösung an und operiert in starker Eiskühlung, so verwandelt sich der Selenstickstoff unter Aufschwellen in ein dunkelbraungelbes amorphes Pulver, das im trockenen Zustand sehr leicht zersetzlich ist, (unter Entweichen von Brom), und die gleichen explosiven Eigenschaften besitzt wie der Selenstickstoff selbst. Ich habe sehr viele Versuche

anstellen müssen, um zu einem Produkt von nachfolgender Zusammensetzung zu gelangen. Wendet man krystallisierten Selenstickstoff an, so erhält man ein Produkt, das scheinbar die gleiche Krystallform besitzt, thatsächlich sind die Krystalle jedoch nur eine pseudomorphe Form.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

0,1939 g Substanz ergaben = 0,1418 Se = 73,13 %
0,1649 g „ „ = 0,1209 Se = 73,32 % } Mittel = 73,11 %
0,2067 g „ „ = 0,1506 Se = 72,89 %

0,0945 g Substanz ergaben bei 15° C und 730 mm Druck = 8,2 ccm N = 9,75 %

0,1430 g Substanz ergaben = 0,0570 Ag Br
= 0,02425 Br = 16,96 %

0,0810 g Substanz ergaben = 0,03245 Ag Br
= 0,01381 Br = 17,05 %

im Mittel 17,00 %

Diese Resultate führen zur Formel N_3Se_4Br, denn

gefunden:	berechnet:
Se = 73,11 %	72,15 %
Br = 17,00	18,26
N = 9,75	9,59
99,86 %	100,00 %

Es repräsentiert ein Analogon zu dem von Muthmann und Clever[1]) dargestellten N_3S_4Br. Es ist unlöslich in den gewöhnlichen Solventien, mit Wasser zersetzt es sich sofort unter Abscheidung von Selen und Bildung von Bromammonium; auch durch Kalilauge wird es sofort zersetzt, es entsteht Bromalkali, Ammoniak, selenige Säure und Selen.

c) Jod wirkt in Schwefelkohlenstofflösung weder bei Eiskühlung noch bei gewöhnlicher Temperatur auf den Selenstickstoff ein. Es ist mir wenigstens nicht

1) Berichte 29. 341.

gelungen, ein Jodderivat zu erhalten. Die Analysen, die ich ausführte, näherten sich meist der Zusammensetzung des Selenstickstoffs; die Spuren von Jod rührten nur von mechanischer Beimengung her.

Einwirkung des Selenstickstoffs auf Schwefelkohlenstoff.

Muthmann und Clever[1]) haben durch Einwirkung von Schwefelstickstoff auf Schwefelkohlenstoff unter Druck das Stickstoffpentasulfid (N_2S_5) neben einem amorphen Körper, dem Trirhodan $C_3N_3S_3$ erhalten. Ich stellte mit dem Selenstickstoff gleiche Versuche an.

Ungefähr 3,0 g krystallisierter Selenstickstoff wurden mit 30,0 g Schwefelkohlenstoff im Einschmelzrohr 12 Stunden im Wasserbade erhitzt. Es trat keinerlei Veränderung ein. Auch bei einer Temperatur von 120° war keine Reaktion erfolgt. Nach 3 Stunden langem Erhitzen auf 180° ist der Selenstickstoff völlig umgewandelt. Die Flüssigkeit ist tief rotgelb gefärbt, während sich ein brauner amorpher Niederschlag absetzt. Beim Oeffnen des Rohrs war keinerlei Druckwirkung von Stickstoff zu bemerken. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hatten sich kleine rotgelbe Prismen abgeschieden, die aus einem isomorphen Gemenge von S und Se bestanden. Das amorphe braune Pulver zeigte die gleichen Eigenschaften wie das oben erwähnte Polyrhodan.

Es besitzt also der Selenstickstoff nicht die Fähigkeit, unter den gleichen Bedingungen wie der Schwefelstickstoff eine selenreichere Stickstoffverbindung zu bilden.

[1]) Zeitschrift anorg. Chemie 13. 200.

Anhang.

In gleicher Weise wie bei der Darstellung des Selenstickstoffs liess ich Ammoniakgas auf Tellurtetrachlorid einwirken. Letzteres erhielt ich ebenso wie das Selenchlorid durch Verbrennen von Tellur im Chlorstrom als gelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten in eine weissliche Masse sich verwandelt.

Die suspendierte Mischung in Schwefelkohlenstoff wurde nach 10 Minuten langem Einleiten blassgrün, um bald unter Entfärbung einen gelben Niederschlag abzuscheiden. Dieser blieb erhalten und nahm zu, bis alles Tellurchlorid verschwunden war. Die Einwirkung wurde unterbrochen und ein Teil der Flüssigkeit getrennt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, auf dem Thonteller und über Schwefelsäure getrocknet.

Ich habe eine Analyse ausgeführt: Tellur mit schwefliger Säure gefällt; Ammoniak durch Destillation mit Kalilauge, Chlor als Chlorsilber bestimmt.

0,1570 Substanz ergaben = 0,0307 NH_3 = 19,58%
0,0606 Te = 38,60%
0,1670 „ „ = 0,2775 AgCl = 0,06865 Cl
= 41,11%

Diese Werte führen zur Formel: $TeCl_4 \cdot 4\,NH_3$, denn

gefunden:	berechnet:
Te 38,58%	37,69%
Cl 41,11	42,14
NH_3 19,60	20,18
99,29%	100,01%

Es ist ein rein zitronengelbes Pulver, das an der Luft recht gut haltbar ist, und ist nach der Analyse mit dem schon von Espenschied[1]) durch Einwirkung von Ammoniakgas auf festes Tellurchlorid als grünlich-gelbe Masse erhaltenen Produkt identisch. Mit Wasser schei-

[1]) Annal. 113. 104.

det es Tellurdioxyd ab, während Chlorammon in Lösung geht. In Salzsäure löst es sich glatt auf. Beim Erhitzen zerfällt es in Tellur, Salzsäure, Chlorammonium und Stickstoff.

Leitet man in obige Mischung noch länger Ammoniak ein, so färbt sich der gelbe Niederschlag bald bräunlich, um rasch über Rotbraun und Dunkelbraun in Schwarz überzugehen. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen bildet derselbe ein graues Pulver, das aus Tellur und Chlorammonium besteht.

Während nach Verneuils Versuchen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Selenchlorid bei einer Temperatur über — 23° direkt Selenstickstoff sich bildet und die in den verschiedenen Färbungen der Flüssigkeit sich repräsentierenden Zwischenprodukte aus Doppelverbindungen des Selenstickstoffs mit Selenchlorid bestehen, tritt also beim Tellurchlorid die Bildung eines Anlagerungsproduktes von Ammoniak und bei weiterer Einwirkung Zersetzung in Tellur und Chlorammonium ein. Die Reaktion verläuft also hier in ganz anderer Weise, was sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken lässt.

$$TeCl_4 + 4\,NH_3 = TeCl_4 \cdot 4\,NH_3$$

$$3\,TeCl_4 \cdot 4\,NH_3 + 4\,NH_3 = 3\,Te + 12\,NH_4Cl + 4\,N.$$

Verneuil glaubt in dem unter — 23° entstehenden Reaktionsprodukt des Ammoniaks auf Selenchlorid, das über dieser Temperatur sich explosionsartig zersetzt, der Doppelverbindung $TeCl_4 \cdot 4\,NH_3$ analoge Verbindungen erhalten zu haben.

In allerjüngster Zeit ist es Metzner[1]) gelungen, durch Einwirkung flüssigen Ammoniaks auf Tellurtetrachlorid einen Tellurstickstoff als gelbes amorphes Pulver zu erhalten.

1) Compt. rend. CXXIV. 32.

Versuche
zur Darstellung einer Perselensäure
und einer Pertellursäure.

Berthelot[1]) hat durch Einwirkung dunkler, elektrischer Entladungen mit starker Spannung auf ein Gemenge gleicher Volume trockenen Schwefeltrioxyds und Sauerstoffs das Anhydrid der Ueberschwefelsäure hergestellt. Eine wässerige Lösung derselben erhält man durch Elektrolyse von Schwefelsäure. Elbs und Schönherr[2]) erhielten die beste Ausbeute durch Elektrolyse einer Säure von 55% SO_4H_2 unter Anwendung starker Stromdichten an der Anode (bei 500 A pro Quadratdezimeter Anode = 67,5%). Durch Vermischen von Wasserstoffsuperoxyd mit ganz concentrierter, gekühlter Schwefelsäure gelang es Berthelot ebenfalls, zur Ueberschwefelsäure zu gelangen. Hugh Marshall[3]) hat durch Elektrolyse primärer Sulfate die Salze der Ueberschwefelsäure hergestellt. — Ich habe mit dem primären Kaliumseleniat ebenfalls eine Reihe von Versuchen angestellt; da das entsprechende Tellurat wegen seines Mangels an Krystallisationsfähigkeit und seiner schweren Löslichkeit nicht dienlich erschien, verwendete ich die freie Säure, die sehr schön krystallisiert.

Es gelang mir jedoch nicht, eine höhere Oxydationsstufe des Selens oder Tellurs zu erhalten und führe ich diese Versuche nur an, weil es von Interesse ist, dass hier Selen und Tellur ein völlig abweichendes Verhalten vom Schwefel zeigen.

Elektrolyse einer Lösung des primären Kaliumseleniates.

Nach dem von Hugh Marshall angegebenen Verfahren elektrolysierte ich eine gesättigte Lösung von $KHSeO_4$. Dieselbe befand sich in einer grossen Platinschale, die als Anode diente; als Kathode benützte

1) Compt. rend. 86. 29.
2) Ztschft. Elektrotechnik und Elektrochemie. 1895. 417. 468.
3) Journ. of Chem. Soz 59. 771.

ich einen spiralförmig gewundenen Platindraht. Die Kathode reichte in eine Thonzelle, die mit verdünnter Selensäurelösung gefüllt war. Die Anode wurde durch beständiges Bespülen mit kaltem Wasser gut gekühlt. Es wurde ein Strom von 2 Ampére 2 Tage lang hindurchgeleitet. An der Anode trat lebhafte Sauerstoff- und Ozonbildung auf. Nach freiwilligem Eindunsten der Lösung über Schwefelsäure krystallisierte primäres Seleniat wieder aus; das Resultat der Analyse war:

0,4407 g Substanz ergaben = 0,1905 Se = 43,23%
0,2097 K_2SO_4 = 0,094 K = 21,33%

Die Werte zeigen volle Uebereinstimmung mit der Theorie:

gefunden:	berechnet:
Se 43,23%	43,17%
K 21,33%	21,31%

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf primäres Kaliumseleniat.

5,0 Kaliummonoseleniat wurden in 20,0 Wasserstoffsuperoxyd von 30% H_2O_2 gelöst und im Exsiccator über Schwefelsäure und Chlorcalcium eindunsten lassen. Nach 14 Tagen hatten sich Krystalle ausgeschieden, die in ihrem Habitus und Verhalten ebenfalls völlig dem Ausgangsmaterial gleichkamen. Die Analysenresultate bestätigten dies, denn

0,2700 Substanz ergaben = 0,1141 Se = 42,26%
0,3160 „ „ = 0,1589 K_2SO_4 = 0,07123 K
= 22,54%

Analoge Versuche mit Tellursäure.

5,0 Tellursäure wurden in 30,0 30% Wasserstoffsuperoxyd gelöst. Nach ca. 8 Tagen waren Krystalle ausgeschieden. Das Analysenresultat deckt sich voll-

kommen mit der theoretischen Berechnung für die Formel $H_2TeO_4 \cdot 2\,H_2O$.

0,2457 Substanz ergaben = 0,1363 Te = 55,47 %
0,3013 „ „ = 0,2083 TeO_2 = 0,16645 Te
= 55,25 %
= 0,0724 H_2O = 24,03 %

es berechnet sich für $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$

Te = 55,46 %
H_2O = 23,58 %
O_3 = 20,96 %
100,00 %

Endlich wurde noch eine gesättigte Tellursäurelösung der Elektrolyse unterworfen unter Anwendung starker Stromdichte an der Anode. Es hat sich, wie vorauszusehen war, sehr viel metallisches Tellur an der Kathode ausgeschieden; die Anodenflüssigkeit, der Krystallisation überlassen, schied ebenfalls wieder Tellursäure aus.

Es darf somit als feststehend zu betrachten sein, dass man nach den zur Darstellung der Ueberschwefelsäure angegebenen Methoden nicht zu analogen Verbindungen des Selens und Tellurs gelangen kann.